# THESE

présentée à

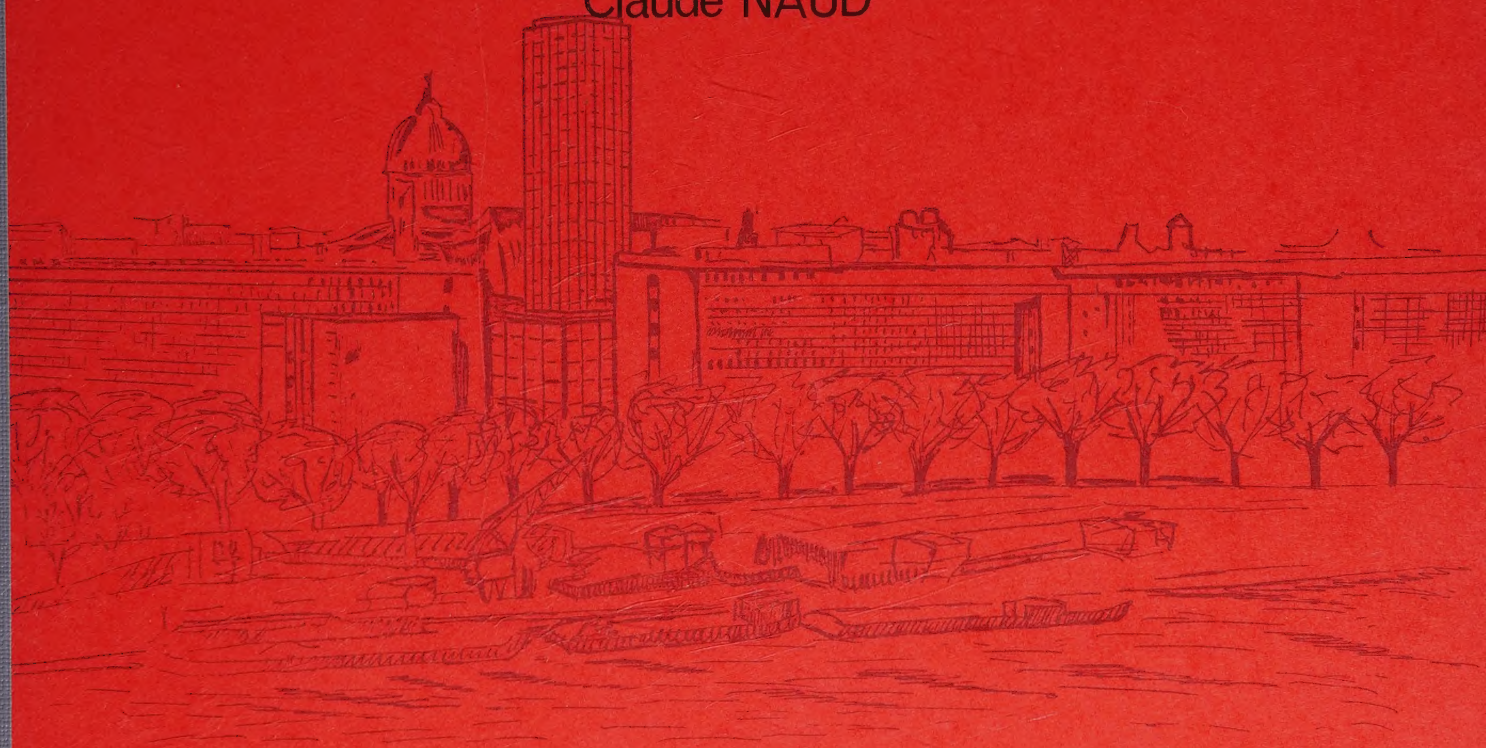
## L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude NAUD



Sujet : Interactions vibroniques dans les niveaux d'énergie des ions $3d^5$ en symétrie tétraédrique. Cas de $Mn^{2+}$ dans ZnS et ZnSe.

Soutenue le 24 février 1982 devant le jury composé de :

| | |
|---|---|
| M. J. MATTLER | Président |
| M. M. BALKANSKI | Examinateurs |
| M. A.C. BOCCARA | |
| Mme J. LAJZEROWICZ | |
| M. R. PARROT | |
| M. R. ROMESTAIN | |

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude NAUD

Sujet : Interactions vibroniques dans les niveaux d'énergie des ions $3d^5$ en symétrie tétraédrique. Cas de $Mn^{2+}$ dans ZnS et ZnSe.

Soutenue le 24 février 1982 devant le jury composé de :

| | |
|---|---|
| M. J. MATTLER | Président |
| M. M. BALKANSKI | Examinateurs |
| M. A.C. BOCCARA | |
| Mme J. LAJZEROWICZ | |
| M. R. PARROT | |
| M. R. ROMESTAIN | |

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Luminescence II de l'Université Pierre et Marie Curie. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur J. Mattler, Directeur du Laboratoire, pour m'avoir accordé sa confiance et pour m'avoir donné les moyens nécessaires à la réalisation de cette étude.

Ce travail a été réalisé sous la direction de R. Parrot. Je le remercie de m'avoir prodigué ses conseils avec compétence et amitié.

Je remercie Messieurs M. Balkanski, A.C. Boccara, Madame J. Lajzerowicz et Monsieur R. Romestain d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler parmi les membres du Laboratoire de Luminescence. Je tiens à remercier tout particulièrement D. Boulanger, B. Clerjaud, A. Gelineau, F. Gendron et C. Porte dont l'amicale collaboration a permis de nombreux et fructueux échanges.

Ce travail est aussi le résultat de collaborations avec d'autres laboratoires. Je tiens ainsi à remercier D. Fournier et J.C. Rivoal du Laboratoire d'Optique Physique de l'E.S.P.C.I. ainsi que Monsieur H.E. Gumlich de l'Institut für Festkörperphysik de l'Université de Berlin.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs N. Machorine, G. Vandenborghe et P. Villermet pour leur délicat travail de taille et de polissage des cristaux.

Je remercie aussi tout particulièrement ceux qui ont participé avec minutie à la réalisation de ce mémoire : J. Lanuza, Mademoiselle S. Duquesne, Mesdames S. Boudon et P. Crépin.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547326_0030

Ce travail a été partiellement publié dans les articles suivants :

- "Structure of a $^4T_2$ level of $Mn^{2+}$ in tetrahedral symmetry, dynamical Jahn-Teller effect and selective intensity transfer".
  Phys. Rev. B 13 , 3748 (1976)
  R. Parrot, C. Naud et F. Gendron

- "Dynamic Jahn-Teller effect on the fine structure lines of transitions metal ions".
  Congrès : "Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides", Lyon, juin 1976
  Publié aux Editions du CNRS, Coll. Intern. 255, 109 (1977)
  R. Parrot et C. Naud

- "Jahn-Teller effect in the fluorescent level of $Mn^{2+}$ in ZnSe and ZnS".
  Phys. Rev. B 17, 1057 (1978)
  R. Parrot, C. Naud, C. Porte, D. Fournier, A.C. Boccara et J.C. Rivoal

- "Orbit-lattice interaction and Jahn-Teller effect in the $^4E$ levels of $Mn^{2+}$ in nearly tetrahedral clusters".
  Phys. Rev. B 20, 3333 (1979)
  C. Naud, C. Porte, F. Gendron et R. Parrot

- "Dynamical Jahn-Teller effect in polymorphs : model for the optical vibronic states of $Mn^{2+}$ in polymorphic ZnS".
  Phys. Rev. B 23, 5288 (1981)
  R. Parrot, A. Geoffroy, C. Naud, W. Busse et H.E. Gumlich

Les figures sont reportées à la fin de chaque chapitre sur les pages en couleurs.

# TABLE DES MATIERES


INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Echantillons étudiés 5

I-1 : L'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS 5

I-1-a : rappels sur ZnS : Mn 5

I-1-b : propriétés cristallographiques de ZnS 6

I-1-c : cristaux de ZnS : Mn utilisés 8

I-2 : L'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe 8

I-2-a : rappels sur ZnSe : Mn 8

I-2-b : cristaux de ZnSe : Mn utilisés 9

Figures 1 et 2 11 et 12

CHAPITRE II : Expériences 13

II-1 : Méthodes expérimentales 13

II-1-a : spectres d'excitation 13

II-1-b : contraintes uniaxiales 14

II-2 : Montages expérimentaux 14

II-2-a : montage optique d'excitation 14

II-2-b : montage optique d'excitation sous laser 15

II-2-c : système de contraintes 16

II-3 : Résultats expérimentaux 17

II-3-a : transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 17

- cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ 17

- cas de ZnS : $Mn^{2+}$ 18

II-3-b : transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 19

- cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ 19

- cas de ZnS : $Mn^{2+}$ 19

II-3-c : transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 20

- cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ 20

- cas de ZnS : $Mn^{2+}$ 21

Figures 3 à 30 23 à 50

CHAPITRE III : Structures électroniques des niveaux d'énergie des ions $d^5$ en symétrie cubique 51

III-1 : L'ion libre 52

III-2 : L'ion dans le cristal 55

III-2-a : choix du modèle 55

III-2-b : modèle paramétrique 56

III-2-c : cas des ions $d^5$ en symétrie cubique 58

III-2-d : valeurs des paramètres B, C et D.q pour l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS 60

III-2-e : levée de dégénérescence entre les niveaux $^4E$ et $^4A_1$ 61

III-3 : L'interaction spin-orbite 61

III-3-a : généralités 62

III-3-b : calcul des éléments réduits 64

III-3-c : structure du niveau $^6A_1$ 64

III-3-d : structure du niveau $^4E$ 65

III-3-e : structure du niveau $^4T_1$ 66

III-3-f : structure du niveau $^4T_2$ 68

III-4 : Effet des contraintes uniaxiales 70

III-4-a : généralités 70

III-4-b : effet des déformations sur un doublet orbital 72

III-4-c : effet des déformations sur un triplet orbital 75

III-5 : Calcul des forces d'oscillateur 76

III-5-a : généralités 76

III-5-b : symétrie de l'opérateur de transition dipolaire électrique 78

III-5-c : cas des transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4\Gamma$ avec $^4\Gamma = {}^4E$ , $^4T_1$ ou $^4T_2$ 79

Figures 31 à 40 83 à 92

CHAPITRE IV : Comparaison du modèle purement électronique avec les expériences 93

IV-1 : Interprétation de la structure du niveau $^4E$ 93

- cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ 94

- cas de ZnS : $Mn^{2+}$ 94

IV-2 : Tentative d'interprétation de la structure des triplets orbitaux 96

IV-2-a : cas de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 96

IV-2-b : cas de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 96

IV-2-c : choix du modèle théorique applicable aux triplets orbitaux 97

CHAPITRE V : Les interactions vibroniques 99

V-1 : Généralités sur les interactions vibroniques 100

V-2 : Formalisme général de l'effet Jahn-Teller 101

V-3 : Effet Jahn-Teller sur les triplets orbitaux couplés au mode de vibration E d'un complexe tétraédrique 104

V-3-a : cas d'un triplet orbital 104

V-3-b : cas des niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ 105

- isomorphisme entre les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ 105

- effet Jahn-Teller faible 106

- effet Jahn-Teller fort 108

- limite du Jahn-Teller fort 112

V-4 : Comparaison avec l'expérience 114

V-4-a : choix de la fréquence du phonon effectif 114
V-4-b : interprétation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 116
- cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ 116
- cas de ZnS : $Mn^{2+}$ 117
V-4-c : étude de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 118

Figures 41 à 50 121 à 130

CHAPITRE VI : Effet Jahn-Teller moyen. Transferts sélectifs d'intensités 131

VI-1 : Diagonalisation de l'hamiltonien vibronique 132
VI-2 : Transferts d'intensités dans la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 134
VI-3 : Structures des niveaux $^4T_2$ 136
VI-3-a : cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ 136
VI-3-b cas de ZnS : $Mn^{2+}$ 137

VI-4 : Conclusions 138

Figures 51 et 52 139 et 140

CHAPITRE VII : Calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller 141

VII-1 : Modèle "quasi-moléculaire" 141
VII-1-a : calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller 142
VII-1-b : calcul du paramètre de Huang-Rhys 143
VII-1-c : effet Jahn-Teller sur le niveau $^4E$ 145

VII-2 : Modèle des charges ponctuelles 146
VII-2-a : calcul des variations des paramètres $B_k^q$ 146
VII-2-b : modifications de l'hamiltonien électronique 147
VII-2-c : calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller 148
VII-2-d : calcul du paramètre D.q 149
VII-2-e : applications numériques 149
VII-2-f : discussion des résultats 150

VII-3 : Modèle covalent 151

VII-3-a : généralités 152

VII-3-b : modèle paramétrique de Bacci 152

VII-3-c : utilisation des résultats de Bacci en champ faible 154

VII-3-d : calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller 155

VII-3-e : valeur du paramètre D. q en A. O. M. 156

VII-3-f : application numérique à l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS 157

VII-3-g : discussion des résultats 159

VII-4 : Conclusions 159

CONCLUSION 161

TABLES I à XV 163 à 184

ANNEXE I : Comportement des harmoniques sphériques $Y_m^{(L)}$ en symétrie cubique 185

AI-1 : Cas du groupe O 185

AI-2 : Cas du groupe Td 187

AI-2-a : isomorphisme entre O et Td 187

AI-2-b : caractère des $\mathcal{D}_j$ dans les opérations de symétrie 187

AI-2-c : valeur des $(Lm \mid L\Gamma\gamma)$ pour Td 188

AI-3 : Cas du groupe Oh 188

ANNEXE II : Comportement des opérateurs tensoriels irréductibles dans la réduction en symétrie de $\mathcal{R}_3$ aux groupes cubiques (O, Td ou Oh) 191

AII-1 : Définition des coefficients U de Buch 191

AII-2 : Exemples d'utilisation des U 194

AII-2-a : calcul de l'action du champ cubique sur les électrons d 194

AII-2-b : calcul de l'interaction spin-orbite $H_{SO}$ 195

AII-3 : Rappels des V de Griffith 196

AII-4 : Utilisation de la table des U 198

AII-4-a : cas du groupe O 198

AII-4-b : cas du groupe Td 199

AII-4-c : cas du groupe Oh 200

AII-5 : Table des U pour le groupe O 200

ANNEXE III : Déformations de symétrie dans Td 219

AIII-1 : Action des contraintes uniaxiales sur les déformations de symétrie 219

AIII-2 : Relations entre les déformations de symétrie et les coordonnées normales 222

AIII-3 : Effets des déplacements de sous-réseaux créés par les contraintes uniaxiales 223

AIII-4 : Effet des pressions hydrostatiques 224

BIBLIOGRAPHIE 225

# INTRODUCTION

La première prédiction théorique sur l'instabilité d'un niveau électronique dégénéré, vis-à-vis des distorsions qui lèvent sa dégénérescence, a été faite en 1937 par Jahn et Teller /1/. Cet effet a donné lieu à des recherches très actives qui n'ont abouti qu'en 1950 avec les expériences de Bleaney et Ingram /2/ qui ont permis à Abragam et Pryce /3/ de mettre en évidence la nature dynamique de cet effet. Cependant, ce n'est que depuis 1965 que les recherches expérimentales sur les conséquences de l'effet Jahn-Teller se sont rapidement développées à la suite d'une série d'articles de Ham /4/ /5/.

L'effet Jahn-Teller a été, plus ou moins bien, mis en évidence sur un grand nombre d'impuretés et de centres moléculaires dans divers composés. Bien qu'il ait été étudié sur de nombreux ions du groupe du fer, la littérature présente peu de résultats précis sur les ions $3d^5$. Sturge /6/ considérait que les ions $d^5$ devaient être faiblement couplés aux vibrations. A notre connaissance, seul l'ion $Mn^{2+}$ a été étudié de façon assez détaillée. Ainsi, Romestain /7/ a démontré l'existence d'un effet Jahn-Teller fort sur le niveau d'émission $^4T_1$ de $Mn^{2+}$ dans la matrice spinelle MgO, $3(Al_2O_3)$. Solomon et Mc Clure /8/ ont considéré cet effet sur les quatre triplets de plus basse énergie de $Mn^{2+}$ dans $RbMnF_3$. Koidl /9/ a étudié théoriquement l'influence d'un effet Jahn-Teller fort sur les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS et ZnSe. Fournier et al /10/ ont aussi considéré un couplage Jahn-Teller fort pour interpréter des expériences magnéto-optiques sur le niveau fluores-

cent $^4T_1$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS. Dans toutes ces études, l'effet Jahn-Teller est correctement décrit dans le formalisme de Ham /4/ /5/ qui correspond à un couplage fort ; c'est-à-dire dans le cas où l'énergie Jahn-Teller est supérieure à la levée de dégénescence due à l'interaction spin-orbite.

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'ion $Mn^{2+}$ ($3d^5$) substitutionnel au zinc dans les composés à large bande interdite ZnS et ZnSe de structure blende. Les caractéristiques d'électro- et de photoluminescence de ces composés ont été intensivement étudiées /11/. Ces matériaux retrouvent un regain d'intérêt en vue de leur emploi dans des dispositifs d'affichage monochrome par électroluminescence Destriau sous champ élevé (supérieur à $10^6$ V/cm). En effet, les couches minces de ZnS : Mn présentent les meilleurs rendements d'électroluminescence, et elles présentent un effet de mémoire très utile pour les dispositifs d'affichage.

Nous présentons, dans ce travail, une étude sur les structures fines des premiers niveaux excités ($^4E$, $^4T_1$ et $^4T_2$) de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS et ZnSe. Pour évaluer les couplages vibroniques, nous avons utilisé la technique des contraintes uniaxiales, car un couplage aux déformations statiques est en général révélateur d'un couplage aux vibrations de même symétrie.

Dans le chapitre I, nous présentons les échantillons étudiés ainsi que les résultats importants connus sur ces échantillons.

Le chapitre II présente les méthodes expérimentales ainsi que les résultats. Nous observons que tous les niveaux étudiés ne sont couplés qu'aux déformations de symétrie E.

Dans le chapitre III, nous développons le formalisme qui permet de décrire les niveaux d'un ion $d^5$ en symétrie cubique, dans un modèle purement électronique.

Dans le chapitre IV, nous comparons les résultats des expériences avec le modèle théorique du chapitre III. Nous constatons que seul le niveau $^4E$ est expliqué dans un modèle totalement électronique.

Dans le chapître V, nous considérons l'influence d'un couplage Jahn-Teller que nous traitons avec les méthodes de perturbation proposées par Ham. Nous montrons que le niveau $^4T_1$ s'interprète correctement dans le cas d'un effet Jahn-Teller fort.

Pour rendre compte du niveau $^4T_2$, nous diagonaliserons dans le chapître VI l'hamiltonien vibronique. Nous montrons en particulier l'existence d'un transfert sélectif des forces d'oscillateur des raies à zéro-phonon vers les raies assistées par phonons.

Enfin, dans le chapître VII, nous constatons que le modèle des charges ponctuelles ne permet pas de prévoir le couplage préférentiel. Nous montrons ensuite que le modèle du recouvrement angulaire (A. O. M.) prédit un couplage préférentiel aux déformations de symétrie E.

# CHAPITRE I

## ECHANTILLONS ETUDIES

Dans ce chapitre nous rappelons les résultats antérieurs obtenus sur les propriétés optiques de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS et ZnSe. Nous présentons aussi les cristaux de ZnS et ZnSe utilisés pour nos expériences.

### I - 1 L'ION $Mn^{2+}$ DANS ZnS

#### I - 1 - a : Rappels sur ZnS : Mn

Les cristaux de ZnS dopés avec du manganèse sont caractérisés par la présence d'une photoluminescence intense orangée ($\sim$5.800 Å). Les spectres d'absorption ne sont facilement observables que pour des concentrations supérieures à 1 mole % de manganèse. Mc Clure /12 / a ainsi réalisé des expériences d'absorption optique sur des cristaux de ZnS dopés à 5 mole % de manganèse. Il a observé des bandes et des raies de structure fine. Il a associé les bandes aux niveaux d'énergie de l'ion $Mn^{2+}$ et les structures fines à des raies de paires manganèse. Langer et Ibuki /13/ ont repris ces expériences avec des cristaux de ZnS moins dopés (0,07 mole % de Mn). Ils ont ainsi montré que les structures fines qui apparaissent sur les spectres d'absorption sont les transitions à zéro-phonon ou assistées par phonons de l'ion $Mn^{2+}$. Lambert et al /14/ /15/ /16/ ont observé que l'amplitude de certaines raies de structure fine varient beaucoup avec l'origine des cristaux. Ils ont montré que ce phénomène est lié à la structure cristalline des échantillons étudiés. Ils ont ainsi démontré que les raies les plus intenses sont dues à l'ion $Mn^{2+}$ dans les sites cubiques (structure blende de ZnS) et que les autres raies sont à associer à l'ion $Mn^{2+}$ dans des sites axiaux qui proviennent soit de la structure wurtzite de ZnS, soit des fautes d'empilement.

Les mesures d'absorption optique ne permettent d'observer directement que les transitions entre les niveaux de l'ion $Mn^{2+}$ dont les énergies sont inférieures à celle de la bande interdite ($\sim 29.000\ cm^{-1}$). Pour observer les transitions dont l'énergie est supérieure à la bande interdite Kushida, Tanaka et Oka /17/ /18/ ont effectué des expériences d'absorption optique sur ZnS : Mn pompé optiquement. Ils ont observé en plus des cinq bandes déjà connues $\left({}^4T_1({}^4G),\ {}^4T_2({}^4G),\ {}^4E({}^4G),\ {}^4T_2({}^4D)\text{ et }{}^4E({}^4D)\right)$ deux bandes supplémentaires $\left({}^4T_1({}^4P)\text{ et }{}^4A_2({}^4F)\right)$.

Parrot et Blanchard /19/ ont interprété la structure fine du niveau ${}^4E$ de $Mn^{2+}$ dans les sites cubiques de ZnS. Pour cela, ils ont utilisé la technique des contraintes uniaxiales développée par Schawlow et al /20/. Ils interprètent leurs expériences sous contraintes uniaxiales en considérant que le niveau ${}^4E$ n'est sensible qu'aux seules déformations de symétrie $A_1$ et $T_2$. Cette hypothèse du couplage aux déformations de symétrie $T_2$ sera remise totalement en question dans ce travail.

Fournier et al /10/ ont interprété des expériences magnéto-optiques sur le niveau fluorescent ${}^4T_1$ de l'ion $Mn^{2+}$ en considérant un effet Jahn-Teller fort sur ce niveau. Cette hypothèse d'un effet Jahn-Teller fort a aussi été considérée théoriquement par Koidl /9/ pour les niveaux ${}^4T_1$ et ${}^4T_2$ de $Mn^{2+}$ dans ZnS et ZnSe. Nous montrerons dans ce travail que l'hypothèse d'un effet Jahn-Teller fort est confirmée pour le niveau ${}^4T_1$ alors qu'elle est à rejeter pour le niveau ${}^4T_2$.

Récemment, Busse et al /21/ ont effectué des expériences de sélection de sites sur les structures fines de ZnS : $Mn^{2+}$ en liaison avec des mesures du temps de déclin de la luminescence. Ils ont ainsi confirmé les hypothèses de Lambert et al /14/ sur l'existence de raies dues à la présence d'ions $Mn^{2+}$ dans les fautes d'empilement de ZnS.

## I - 1 - b : Propriétés cristallographiques de ZnS

Le sulfure de zinc cristallise dans des structures cristallographiques différentes. Chaque structure consiste en une succession de

séquences formées de couches alternées de Zn et de S. D'après Roth /22/, on distingue :

- la structure blende (système cubique compact),
- la structure wurtzite (système hexagonal compact) et
- les différents polytypes qui correspondent à des superstructures.

Un cristal est d'une structure parfaitement déterminée si l'empilement des couches forme toujours les mêmes séquences. Or, ZnS présente de nombreuses fautes d'empilement.

Les impuretés métalliques jouent un rôle important dans la densité de fautes d'empilement. Dans le cas du manganèse, Anan'eva et al /23/ ont montré que la densité de fautes d'empilement augmente sensiblement dès que la concentration dépasse 0,1 mole % de manganèse. De plus, la méthode de croissance cristalline a une influence déterminante sur la structure des cristaux obtenus.

Nelkowski et al /24/ ont montré qu'il existe une relation de proportionnalité entre le dégré de biréfringence du cristal et la densité de fautes d'empilement $\alpha$ dans les cristaux fautés.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à la structure cubique de ZnS (blende). L'ion manganèse introduit en faible quantité prend la place d'un site métallique, il se trouve donc sous la valence de $Mn^{2+}$. La disposition des voisins autour d'un site métallique est représentée sur la figure 1. Les premiers voisins sont au nombre de 4. La symétrie est tétraédrique, le groupe ponctuel de symétrie est Td. L'existence de fautes d'empilement entraîne la présence de deux sites cubiques non équivalents. Une rotation d'ordre 6 autour d'un axe $[111]$ permet de passer d'un site cubique à l'autre ( $C_3$ est un élément de symétrie de $T_d$, mais pas $C_6$). Ces deux sites cubiques n'ont que deux éléments communs : $[111]_w$ et $(1\bar{1}0)$ (voir figure 2). Les seules orientations utilisables pour les expériences sous contraintes uniaxiales sont donc : $[111]_w$ et $[1\bar{1}0]$ .

## I - 1 - c : Cristaux de ZnS : Mn utilisés

Nous disposions de cristaux de ZnS : Mn préparés par Eagle-Pitcher Industries Inc. (Miami, Okla. USA). Ils ont été obtenus par la méthode de Kyropoulos : extraction par tirage à partir d'un bain maintenu à haute température et à haute pression.

Les échantillons utilisés pour nos expériences ont été taillés dans des cristaux obtenus à partir de deux tirages différents (Z 410 et Z 474). Ils présentent des caractéristiques semblables :

- la concentration est de 0,01 mole % de manganèse,
- la structure est cubique (blende) avec une densité de fautes d'empilement de 8% /16/.

Les dimensions de ces échantillons sont résumées dans le tableau suivant :

| Référence Eagle Pitcher | Orientation | Section perpendiculaire à cette orientation ($mm^2$) | Hauteur (mm) | Niveaux étudiés |
|---|---|---|---|---|
| Z 474 | $[1\bar{1}0]$ (*) | 2,85 x 1,55 | 8,25 | $^4E$, $^4T_2$ |
| Z 474 | $[1\bar{1}0]$ | 1,60 x 1,95 | 4,50 | $^4T_1$ |
| Z 410 | $[11\bar{1}]_w$ (**) | 1,25 x 0,82 | 5,00 | $^4E$, $^4T_2$ |
| Z 410 | $[\bar{1}1\bar{1}]_w$ (**) | 1,23 x 0,82 | 3,16 | $^4T_1$ |

Les dimensions sont à $\pm$ 0,02 mm.

* Pour nos expériences, la lumière était dans le plan $(1\bar{1}0)$ et faisait un angle de 27° avec l'axe $[11\bar{1}]_w$.

** Ces deux échantillons sont les mêmes, l'un provient de la retaille de l'autre.

## I - 2 L'ION $Mn^{2+}$ DANS ZnSe

### I - 2 - a : Rappels sur ZnSe : Mn

Le manganèse introduit dans le séléniure de zinc est responsable

d'une photoluminescence rouge orangé (5.300 Å). L'étude des structures des bandes d'absorption et d'émission de ZnSe : Mn a été faite par Langer et Richter /25/. Ils ont identifié les raies en terme de raies à zéro phonon ou assistées par phonons associées aux transitions optiques de l'ion $Mn^{2+}$. Ils ont ainsi observé trois bandes qui correspondent aux niveaux $^4T_1$, $^4T_2$ et $^4E$. Des résultats préliminaires de polarisation circulaire de la lumière de l'état fluorescent $^4T_1$ ont été donnés par Romestain /7/.

Des expériences sous contraintes uniaxiales ont été effectuées par Blanchard et al /26/ sur le niveau $^4E$. Les résultats sont peu précis à cause de la trop grande largeur de la raie de structure fine. Mais, il est à noter qu'aucune levée de dégénérescence n'est observée pour une pression appliquée parallèlement à $[1\bar{1}1]$.

I - 2 - b : Cristaux de ZnSe : Mn utilisés

Les cristaux de ZnSe dont nous disposons sont fabriqués par Semi-Elements (USA). Ils sont parfaitement cubiques (sans faute d'empilement). L'ion manganèse se substitue à un zinc ; son environnement est donné sur la figure 1. La concentration est d'environ 0,1 mole % de manganèse.

| Orientation | Section perpendiculaire à cette orientation ($mm^2$) | Hauteur | Niveaux étudiés |
|---|---|---|---|
| $[00\bar{1}]$ | 1,50 x 2,75 | 3,55 | $^4T_1$, $^4T_2$ |
| $[1\bar{1}0]$ (*) | 1,93 x 2,87 | 6,50 | $^4T_2$ |
| $[1\bar{1}0]$ (*) | 1,93 x 1,85 | 4,87 | $^4T_1$ |
| $[1\bar{1}1]$ | 2,70 x 3,45 | 3,55 | $^4T_1$, $^4T_2$ |

Toutes les dimensions sont à $\pm$ 0,02mm.

* Le deuxième échantillon $[1\bar{1}0]$ provient de la retaille du premier échantillon $[1\bar{1}0]$.

Nous disposons aussi de cristaux de ZnSe : Mn qui ont été préparés par Lemercier du Laboratoire d'Optoélectronique de Poitiers. La présence de macles ont rendu impossible la réalisation d'expériences sous contraintes uniaxiales avec ces échantillons.

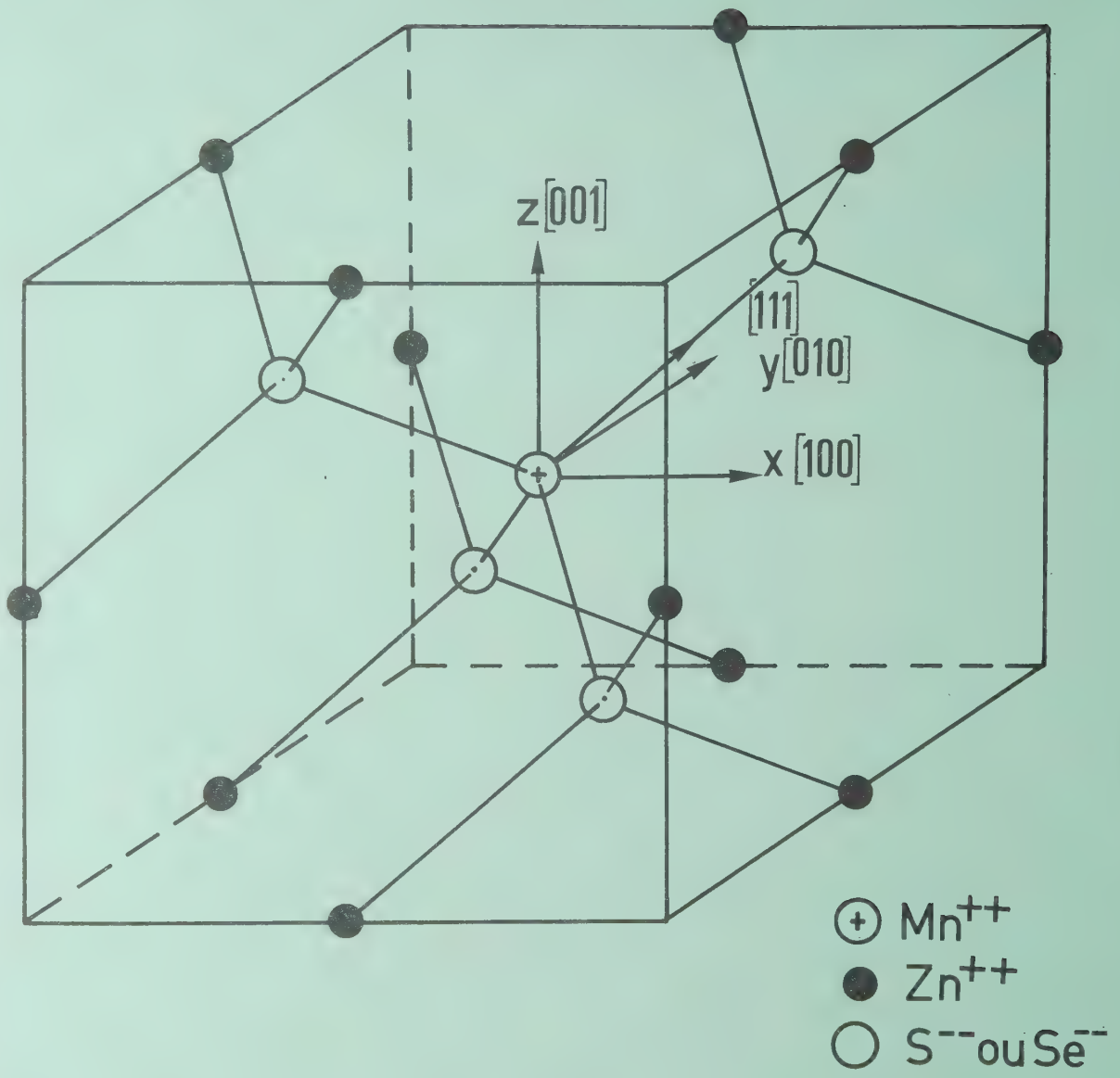



Fig. 1 : Disposition des premiers et seconds voisins autour d'un site d'impureté métallique dans la structure blende. Choix des axes cristallographiques.

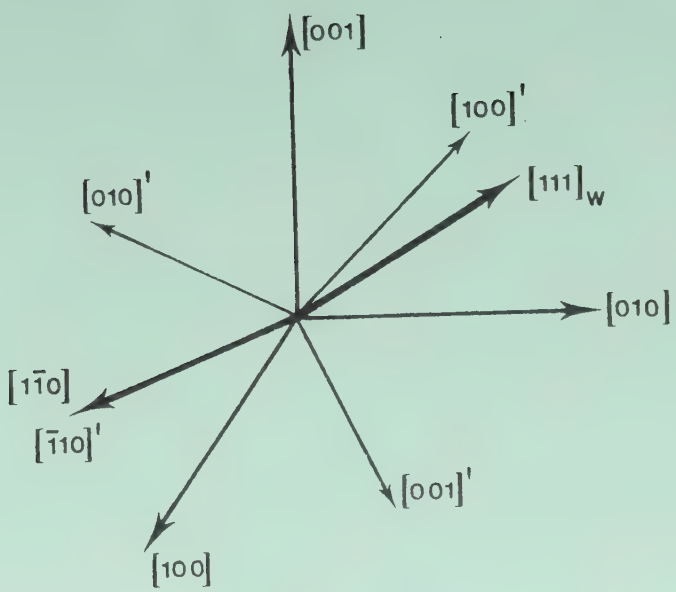



Fig. 2 : Disposition des deux sites cubiques de ZnS. Le deuxième site est obtenu par une rotation $C_6^3$ autour de l'axe $[\bar{1}\,1\,1]$ du premier site. Les axes du deuxième site sont repérés sur la figure par l'indice '. L'axe $[\bar{1}\,1\,\bar{1}]_w$ et le plan $(1\bar{1}0)$ sont les seuls éléments communs aux deux sites.

# CHAPITRE II

# EXPERIENCES

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales utilisées, les montages optiques réalisés et les résultats expérimentaux.

## II - 1 METHODES EXPERIMENTALES

### II - 1 - a : Spectres d'excitation

Puisque les transitions optiques étudiées présentent des coefficients d'absorption trop faibles pour permettre l'observation directe des spectres d'absorption optiques, nous avons effectué des expériences d'excitation. Le principe de ces expériences est représenté sur la figure 3 .

Le schéma (a) de la figure 3 représente le cas où la transition étudiée n'est pas celle de fluorescence. La lumière absorbée par le cristal excite le centre ($Mn^{2+}$) de l'état fondamental ($^6A_1$) vers l'état excité ($^4E$ ou $^4T_2$) proportionnellement au coefficient d'absorption. Cet état excité relaxe vers l'état fluorescent ($^4T_1$) qui émet alors de la lumière. L'observation par un détecteur optique de cette émission, à travers un filtre passe-bas, permet d'obtenir un signal proportionnel à l'absorption étudiée.

Le cas où la transition étudiée est la transition de fluorescence est représenté sur le schéma (b) de la figure 3 . La lumière absorbée fait directement passer le centre de l'état fondamental à l'état fluorescent. L'observation par un détecteur optique, à travers un filtre passe-bas, de la queue de la bande d'émission permet d'obtenir un signal proportionnel à l'absorption du niveau fluorescent.

II - 1 - b : Contraintes uniaxiales

L'application de contraintes uniaxiales est une méthode puissante d'analyse des structures fines des transitions optiques. Les contraintes uniaxiales ont pour effet de déformer l'environnement de l'ion étudié de façon réversible si l'on reste dans la zone d'élasticité du cristal. Si nous enregistrons des spectres optiques pour différentes valeurs de la pression uniaxiale, nous observons les déplacements et les levées de dégénérescence des niveaux de structure fine en fonction de l'amplitude des déformations de l'environnement.

Il est pratique de décomposer ces déformations de l'environnement en déformations se transformant comme les représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuel du site de l'ion étudié. L'annexe III donne cette décomposition en déformations de symétrie pour un ion substitutionnel dans un cristal cubique. Dans cette annexe, nous montrons que :

- une contrainte parallèle à un axe d'ordre 4 ($[001]$) engendre des déformations de symétrie $A_1$ et E,
- une contrainte parallèle à un axe d'ordre 3 ($[111]$) engendre des déformations de symétrie $A_1$ et $T_2$,
- une contrainte parallèle à l'axe $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$ engendre une déformation de symétrie $A_1$, une déformation de symétrie $T_2$ et une déformation de symétrie E qui est d'amplitude moitié et de signe opposé à celle obtenue en appliquant une contrainte selon la direction $[001]$.

Par cette méthode, nous pouvons déterminer si les niveaux optiques sont couplés aux déformations de symétrie de l'environnement. Ceci est très important car un couplage aux déformations asymétriques indique l'existante d'un effet Jahn-Teller (couplage électrons-phonons) qui peut fortement modifier la structure des niveaux électroniques.

II - 2 MONTAGES EXPERIMENTAUX

II - 2 - a : Montage optique d'excitation

Le montage utilisé est représenté sur la figure 4. Il comporte les éléments suivants :

a - Une source à arc au Xénon sous haute pression OSRAM, modèle XBO 450. Son spectre est plat de 5 000 à 6 000 Å.

b - Un monochromateur Jobin-Yvon, modèle HSR 2, du type "Czerny-Turner" dont les miroirs sphériques ont une distance focale de 588 mm. Nous l'avons équipé d'un réseau gravé de 1 200 tr/mm blazé à 5 000 Å (17°45'). Avec ce réseau, les principales caractéristiques de ce monochromateur sont :

- ouverture maximale F/6 ;
- dispersion au premier ordre 12 Å/mm ;
- domaine spectral de 3 500 à 7 000 Å ;
- résolution réelle meilleure que 0,2 Å à F/6 (0,1 Å à F/10).

c - Un photomultiplicateur EMI, modèle 9558 B. La photocathode, du type S20 "tri-alcalin", présente une réponse spectrale qui s'étend de 3 500 à plus de 7 000 Å.

d - Un amplificateur de courant Lemouzy, type PA 15. La sortie est branchée sur un enregistreur graphique.

e - Une optique à miroir ouverte à F/6. Elle permet de focaliser l'image de la source sur la fente d'entrée du monochromateur, et l'image de la fente de sortie sur l'échantillon.

f - Un filtre coloré qui coupe la longueur d'onde d'excitation et laisse passer les longueurs d'onde d'émission. Nous avons utilisé un filtre SCHOOT, type OG550 de 3 mm d'épaisseur qui transmet les longueurs d'onde supérieures à 5 500 Å.

g - Un polariseur linéaire Polaroïd, type HN 32 qui est utilisable de 4 500 à 7 000 Å.

h - Un cryostat à hélium liquide en pyrex où est immergé la canne de contrainte. En pompant sur le haut de bain d'hélium, il est possible d'atteindre la température de 2,2 K.

II - 2 - b : Montage optique d'excitation sous laser

Le schéma du montage optique d'excitation sous laser est réprésenté sur la figure 5 . Ce montage a été réalisé au laboratoire d'optique physique de l'E.S.P.C.I., par D. Fournier, A.C. Boccara et J.C. Rivoal pour

l'étude de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnS : $Mn^{2+}$ /10/. Nous avons utilisé ce même montage pour l'étude des transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnS: $Mn^{2+}$ et de ZnSe: $Mn^{2+}$ sous contraintes uniaxiales.

Un laser à argon (CR5 de Coherent Radiation) pompe un laser à colorant à rhodamine 110. Ce colorant émet entre 5450 et 5800 Å. La fluorescence de l'échantillon est filtrée par un filtre passe bande puis focalisée sur un photomultiplicateur par une lentille ayant une grande ouverture. La réponse du filtre interférentiel passe bande (Matra HDL TDO VIS) est centrée sur 5990 Å avec une transmission de 66 % sa bande passante est de 260 Å. Pour s'affranchir des fluctuations en puissance du laser à colorant, une fraction du faisceau de ce laser est envoyée sur un photomultiplicateur de référence. Le courant de ce photomultiplicateur est maintenu constant en asservissant la tension de l'alimentation H.T. Cette même alimentation sert aussi à alimenter le photomultiplicateur qui mesure la fluorescence de l'échantillon. Les deux photomultiplicateurs ayant les mêmes caractéristiques (Hamamatsu R366), nous obtenons une mesure de la fluorescence qui est indépendante des variations de la puissance du laser à colorant. Un interféromètre de Fabry-Pérot, d'épaisseur 1,25 mm, permet de mesurer avec précision les variations de longueur d'onde.

II - 2 - c : Système de contraintes

L'appareil utilisé est du même type que celui employé par Schawlow et al. /20/. Le schéma de la canne de contrainte est reporté sur la figure 6. L'échantillon est placé entre un support fixe et un piston mobile qui transmet la force appliquée. Le contact entre le cristal et ces deux pièces métalliques est assuré par deux coussins, afin de répartir uniformément la pression sur toute la surface du cristal. Les meilleurs résultats, à la température de l'hélium liquide, ont été obtenus avec des coussins en téflon. Afin de ne pas soumettre l'échantillon à un couple de torsion, nous avons utilisé des guides pour rendre solidaire en rotation le piston et le support.

Pour nos expériences des pressions de $4 \cdot 10^9$ dyne/cm$^2$ se sont avérées nécessaires. Compte tenu des dimensions des échantillons, ces pressions représentent des forces appliquées sur le piston de plus de 60 kg force. Pour plus de commodité, les forces ont été appliquées avec un bras de levier de rapport 6.

La difficulté de ces expériences de contrainte réside dans le positionnement du cristal. Il est en effet très important que l'échantillon soit très bien taillé. Les angles entre les faces opposées ne doivent pas dépasser quelques minutes ; les angles entre les faces où est appliquée la pression et celles qui sont perpendiculaires doivent être droits à mieux du 1/2 degré. L'échantillon doit être placé verticalement au centre du système entre deux coussins qui doivent être changés à chaque expérience. Pour obtenir des expériences précises et reproductibles, il est important que l'usinage du piston et du support fixe soit de bonne qualité. Le jeu mécanique entre les deux pièces doit être suffisant pour éviter le coincement, mais pas trop important pour respecter le parallélisme.

Le faisceau d'excitation arrive au centre du cristal qui est le lieu où la contrainte est la plus uniforme. Le contrôle de l'uniformité de la contrainte se fait sur les spectres en vérifiant que la largeur des doublets de Kramers n'augmente pas avec la pression.

## II - 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II - 3 - a : Transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$

#### - Cas de ZnSe : $Mn^{2+}$

Les spectres d'excitation de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ de ZnSe:$Mn^{2+}$ sont représentés sur la figure 7 . Pour les cristaux "SEMIELEMENTS" la structure fine n'est pas résolue. Comme Langer et Richter /25/ nous n'observons qu'une seule raie centrée à 21 101 cm$^{-1}$, de 8 cm$^{-1}$ de large. Pour les cristaux de Lemercier, des structures fines apparaissent à 21 108,5 cm$^{-1}$, 21 110 cm$^{-1}$ et 21 112,4 cm$^{-1}$. La bosse à 21 120 cm$^{-1}$ est due à un pic de la source au xénon.

II - 3 - b : Transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_1$

- Cas de ZnSe : $Mn^{2+}$

La structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnSe: $Mn^{2+}$ est représentée sur la figure 13. Deux raies à zéro-phonon séparées de 11,5 $cm^{-1}$ apparaissent clairement dans le spectre à 18019,5 $cm^{-1}$ et 18031 $cm^{-1}$. Ce résultat est en désaccord avec celui de Langer et Richter /25/ qui observaient difficilement deux raies séparées de 20 $cm^{-1}$ à 18025 $cm^{-1}$ et 18005 $cm^{-1}$. Nous observons aussi sur ce spectre une raie assistée par phonons à 18070 $cm^{-1}$, c'est-à-dire à 50 $cm^{-1}$ des raies sans phonon. Une bande apparait à plus haute énergie.

L'effet d'une pression uniaxiale parallèle à l'axe [001] est présenté sur la figure 13. Chaque raie à zéro-phonon ainsi que les raies assistées par phonon se séparent en deux composantes. Cette séparation atteint plus de 75 $cm^{-1}$ pour la pression maximum appliquée ($17 \cdot 10^8$ dynes/$cm^2$). Des effets de polarisation sont nettement observés même pour des pressions appliquées faibles ($P = 1,4 \cdot 10^8$ dynes/$cm^2$). La figure 14 montre ces effets de polarisation pour une pression appliquée parallèlement à l'axe [001] ($P = 4,2 \cdot 10^8$ dynes/$cm^2$). Les déplacements des raies à zéro phonon sont reportés sur la figure 15 en fonction de la pression appliquée.

Le comportement de la structure fine en fonction d'une pression appliquée parallèlement à l'axe [110] est représenté sur la figure 16. Les levées de dégénérescences sont approximativement deux fois plus faibles que celles observées pour P //[001].

Une contrainte appliquée parallèlement à l'axe [111] déplace la structure fine en bloc ; elle ne lève pas la dégénérescence des raies à zéro phonon. Ce résultat est reporté sur la figure 17.

- Cas de ZnS : $Mn^{2+}$

Le spectre d'excitation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnS : $Mn^{2+}$ est reporté sur la figure 18. Ce spectre est identique à celui publié par Fournier et al./10/. Les deux raies à 17897 et 17887 $cm^{-1}$, associées

aux sites cubiques, avaient été observées par Zigone et al./15/. Les deux groupes à 17 984 et 18 012 $cm^{-1}$ ainsi que la petite raie à 17 908 $cm^{-1}$ proviennent de centres $Mn^{2+}$ dans les sites axiaux dus aux fautes d'empilement. La raie à 17 942 $cm^{-1}$ est une réplique à phonon des raies des sites cubiques (17 887 et 17 897 $cm^{-1}$).

Les effets d'une pression uniaxiale parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$ sur les spectres d'excitation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ des sites cubiques sont reportés sur la figure 19. Le comportement en pression est semblable à celui observé sur ZnSe : $Mn^{2+}$. Nous avons tracé sur la figure 20 les positions des raies de structure fine en fonction de la pression appliquée. Comme pour ZnSe : $Mn^{2+}$ nous obtenons des séparations et déplacements linéaires par rapport à la pression.

Des expériences avec la pression parallèle à l'axe d'empilement $[111]_W$ ont été effectuées. Nous observons un léger élargissement des raies cubiques qui est probablement dû à la présence de contraintes uniaxiales car les faibles dimensions du cristal ne permettaient pas d'orienter le cristal avec précision dans le système de contraintes. La figure 21 représente le déplacement des raies de structure fine en fonction de la pression appliquée.

II - 3 - c : Transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$

- Cas de ZnSe : $Mn^{2+}$

Le spectre d'excitation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ est reporté sur la figure 22. Deux raies à zéro phonon apparaissent à 19 592 et 19 602 $cm^{-1}$ en parfait accord avec les résultats de Langer et Richter /25/ (19 598 et 19 608 $cm^{-1}$). Les raies à 19 754 et 19 764 $cm^{-1}$ sont des répliques à phonons. Seules deux raies séparées par 10 $cm^{-1}$ sont observées dans la structure fine de cette transition.

Les figures 23 et 24 représentent les résultats des expériences effectuées avec une pression uniaxiale parallèle à l'axe $[001]$. La raie de plus basse énergie (19 592 $cm^{-1}$ pour P = 0) se dédouble sous l'effet dune contrainte même faible. L'autre raie (19 602 $cm^{-1}$ pour P = 0) est insensible

à la pression. Le centre de gravité de toute la structure du $^4T_2$ se déplace vers les basses énergies. Le cristal ayant été très bien mis en place dans la canne de contrainte, nous pouvons remarquer que la largeur de cette raie est constante.

Pour une pression parallèle à l'axe [110], les spectres sont reportés sur les figures 25 et 26. La raie placée à 19 592 $cm^{-1}$ se dédouble sous l'action de la contrainte, alors que la largeur de l'autre raie (19 602 $cm^{-1}$) reste constante. Les effets sont comparables mais plus faibles que ceux obtenus pour P // [001].

La figure 27 représente les effets de polarisation pour P ‖ [001] et P ‖ [110]. Pour P ‖ [001] et P = 5 . $10^8$ dyne/$cm^2$, nous observons un très net effet de polarisation sur la raie de plus basse énergie. Pour P ‖ [110] et P = 11 · $10^8$ dyne/$cm^2$, ce sont les deux raies de plus basse énergie qui présentent les effets de polarisation les plus importants.

Des expériences avec P ‖ [111] ont été réalisées. Nous n'avons pas observé, jusqu'à des pressions de $10^9$ dyne/$cm^2$, d'élargissement des raies. Le seul effet observable est un déplacement d'ensemble vers les basses énergies.

- Cas de ZnS : $Mn^{2+}$

Le spectre d'excitation de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnS : $Mn^{2+}$ est représenté sur la figure 28. Les raies à zéro phonon apparaissent à 19 676 et 19 680 $cm^{-1}$ en accord avec les résultats de Langer et Ibuki /13/ (19 683 et 19 685,9 $cm^{-1}$). Lambert et al. /14/ ont attribué à des centres $Mn^{2+}$ dans des sites axiaux associés aux fautes d'empilement les raies situées à 19 763, 19 774 et 19 780 $cm^{-1}$. La raie large et peu intense située à 19 710 $cm^{-1}$ existe même dans les cristaux purement cubiques. Les sites axiaux possèdent aussi une telle raie.

Les expériences sous contraintes sont délicates car la structure fine se limite à deux raies séparées seulement de 4 $cm^{-1}$. La présence des deux sites cubiques non équivalents nous a empêché d'effectuer des

contraintes suivant des orientations qui auraient pu apporter des résultats plus complets.

Les figures 29 et 30 représentent l'effet d'une pression parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$ qui est commun aux deux sites cubiques. A pression nulle, nous observons deux raies, puis jusqu'à une pression de $7 \cdot 10^8$ dynes/cm$^2$ nous n'observons plus qu'une seule raie assez large. Pour des pressions supérieures, deux raies apparaissent de nouveau. La raie large située à 19 710 cm$^{-1}$ s'élargit de plus en plus.

Pour une pression parallèle à l'axe $[111]_W$, nous n'observons qu'un déplacement en bloc du spectre vers les basses énergies. Aux fortes pressions ($P = 36 \cdot 10^8$ dynes/cm$^2$), qui nécessitent un positionnement parfait du cristal, la structure fine est toujours composée de deux raies séparées de 4 cm$^{-1}$.

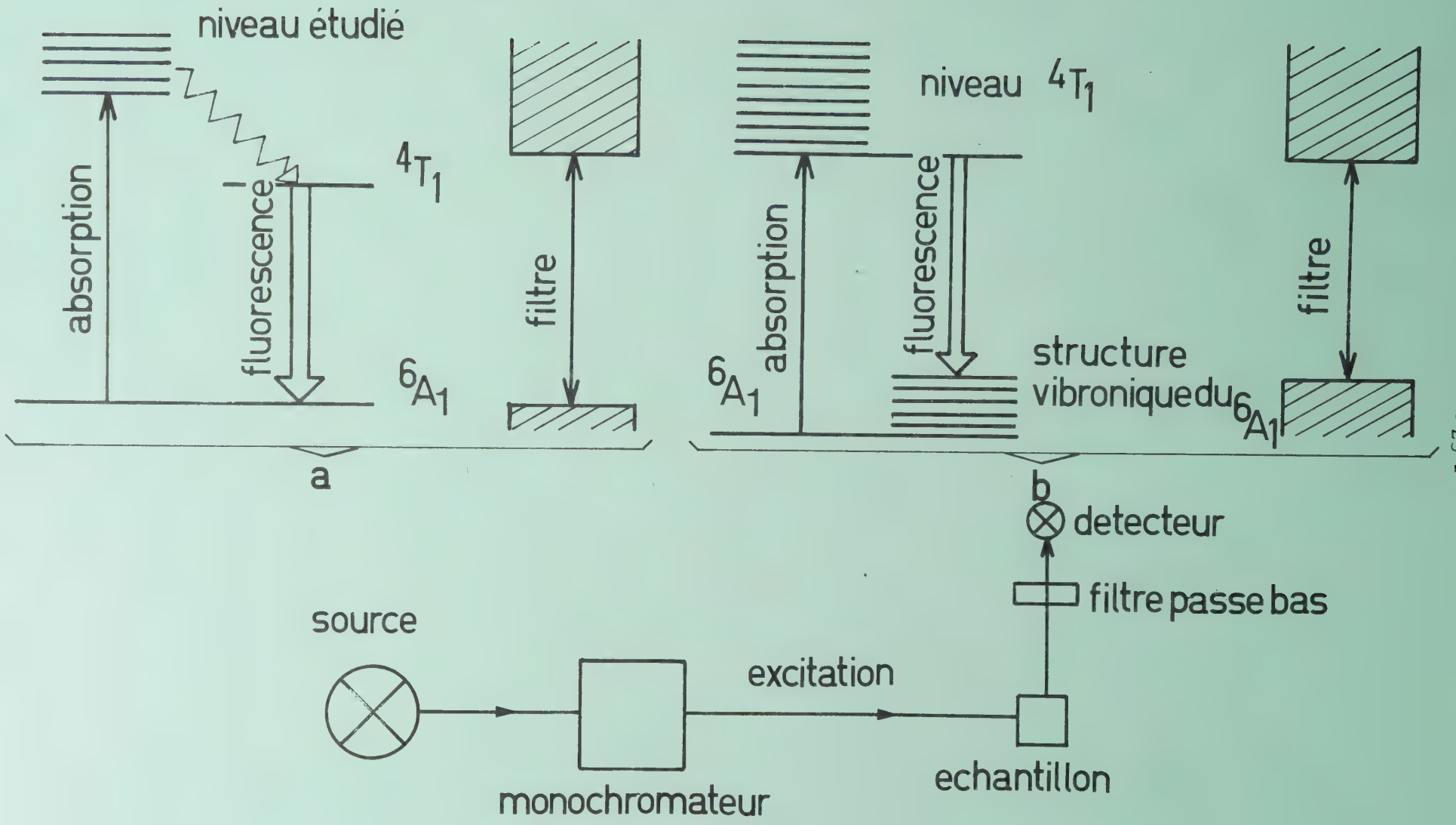



Fig. 3 : Schémas de principe des spectres d'excitation. Le cas où la transition étudiée n'est pas la transition de fluorescence est représenté en a. Le cas où la transition étudiée est celle de fluorescence est représenté en b.

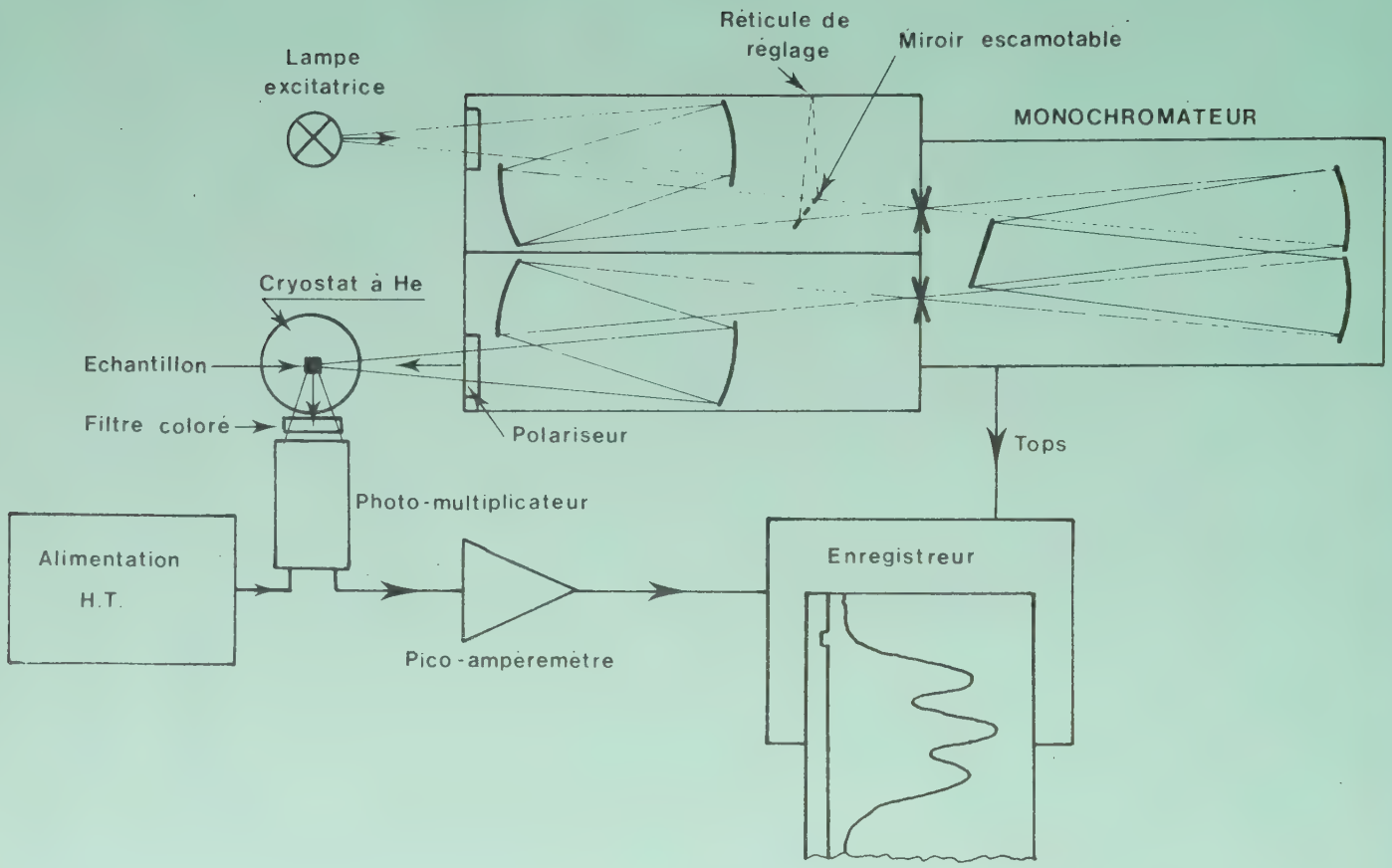



Fig. 4 : Montage expérimental d'excitation.

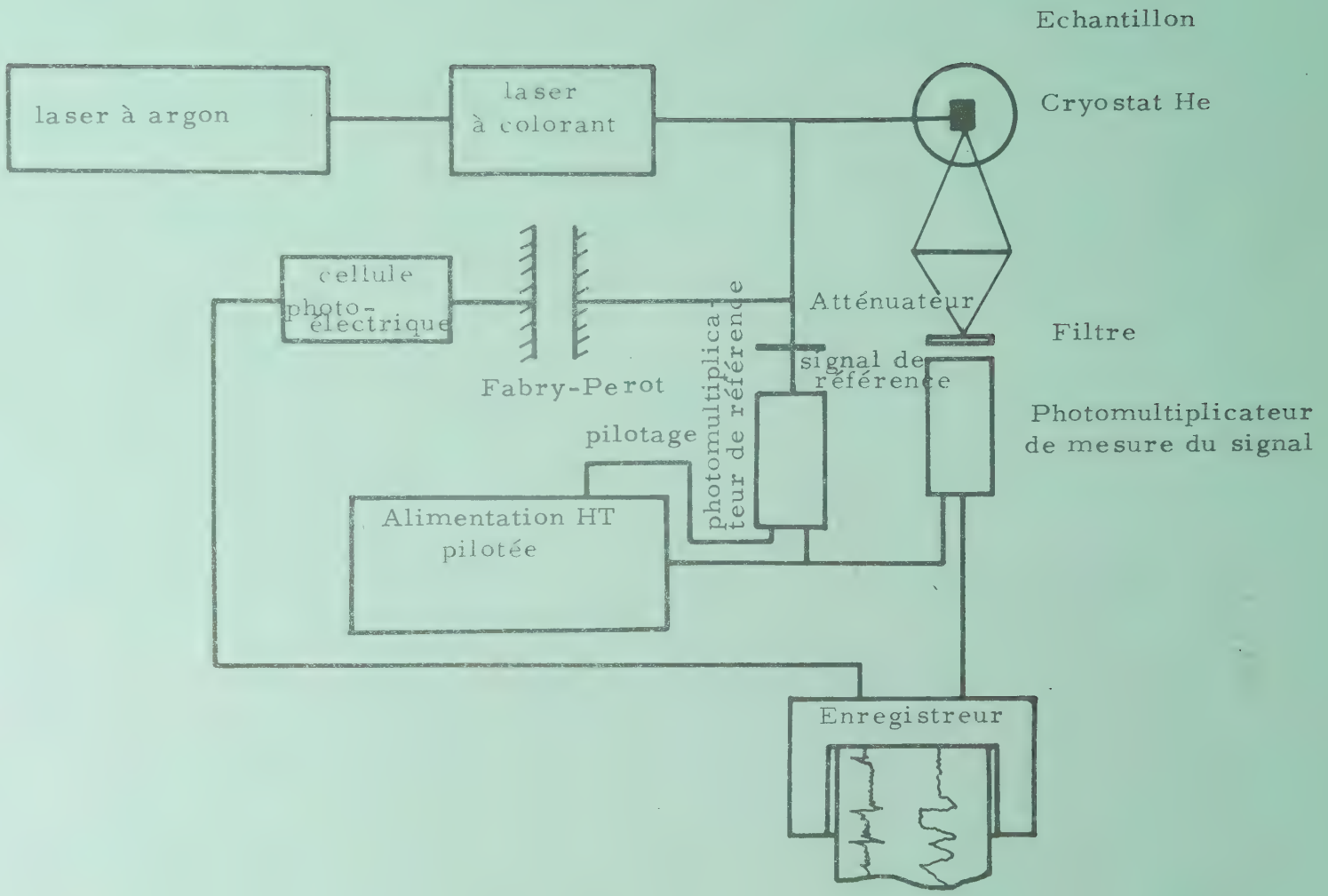
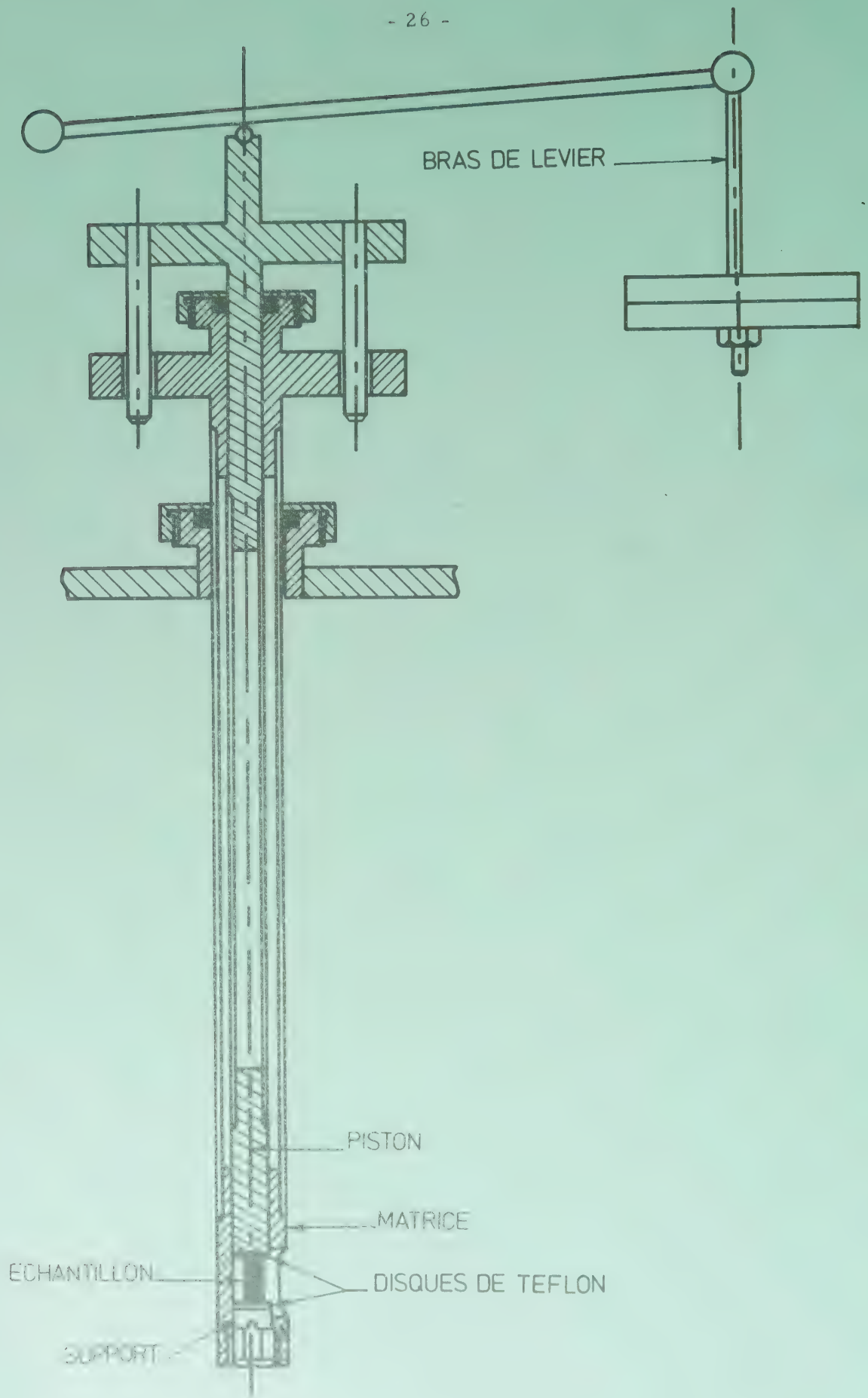



Fig. 5 : Montage expérimental d'excitation sous laser.




l'ét[illegible] contraintes uniaxiales.

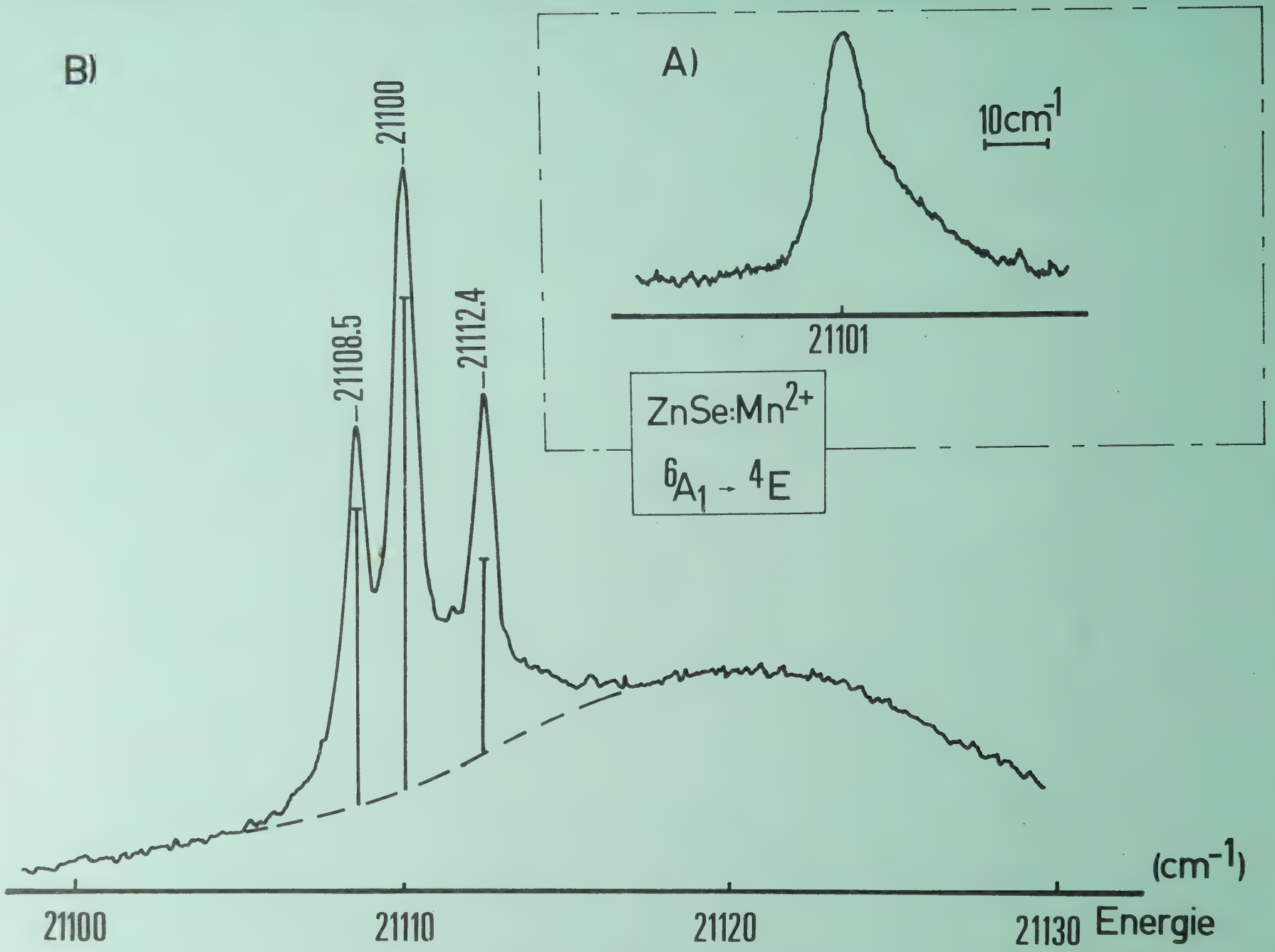



Fig. 7 : Spectre d'excitation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe avec les cristaux de Semi-Elements (a) et de Lemercier (b). Les traits sous le spectre (b) représentent les forces d'oscillateur calculées (paragraphe IV-1).

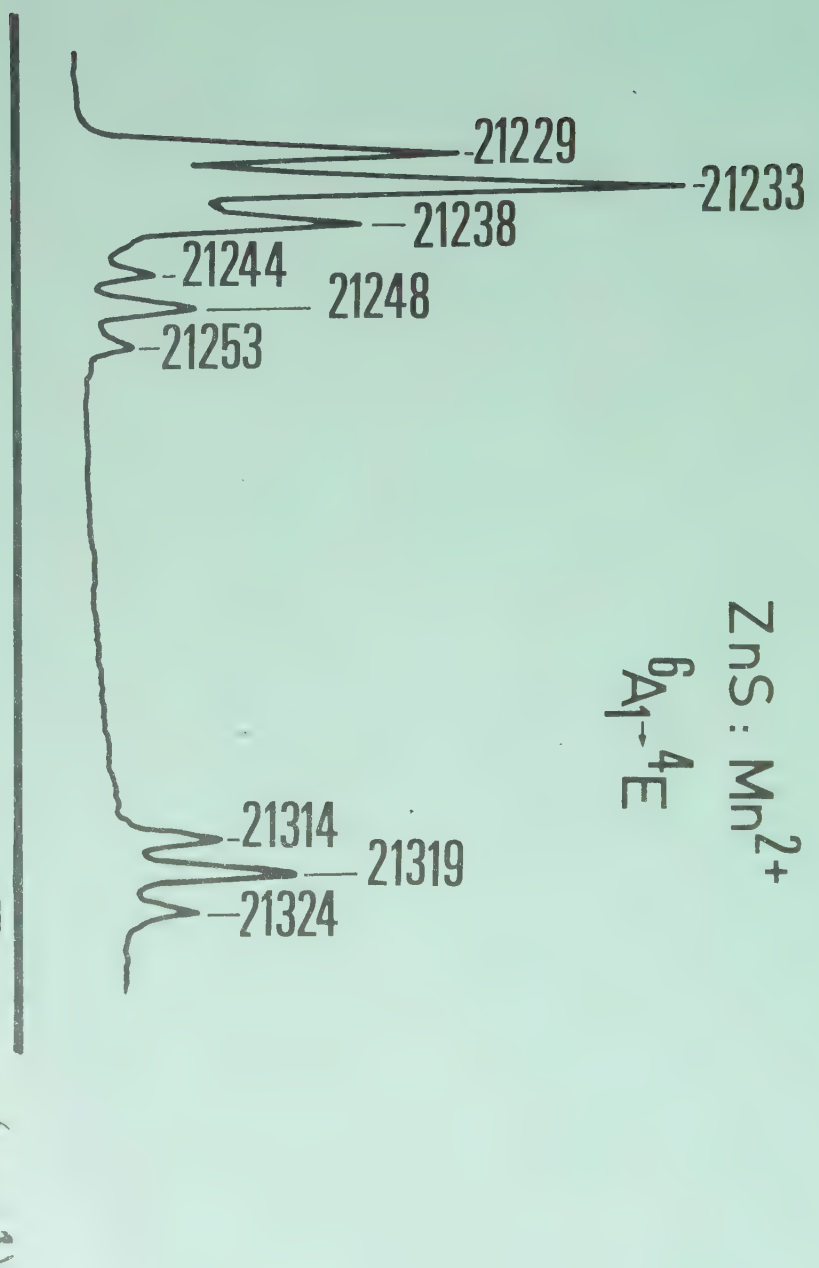



Fig. 8 : Spectre d'excitation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS.

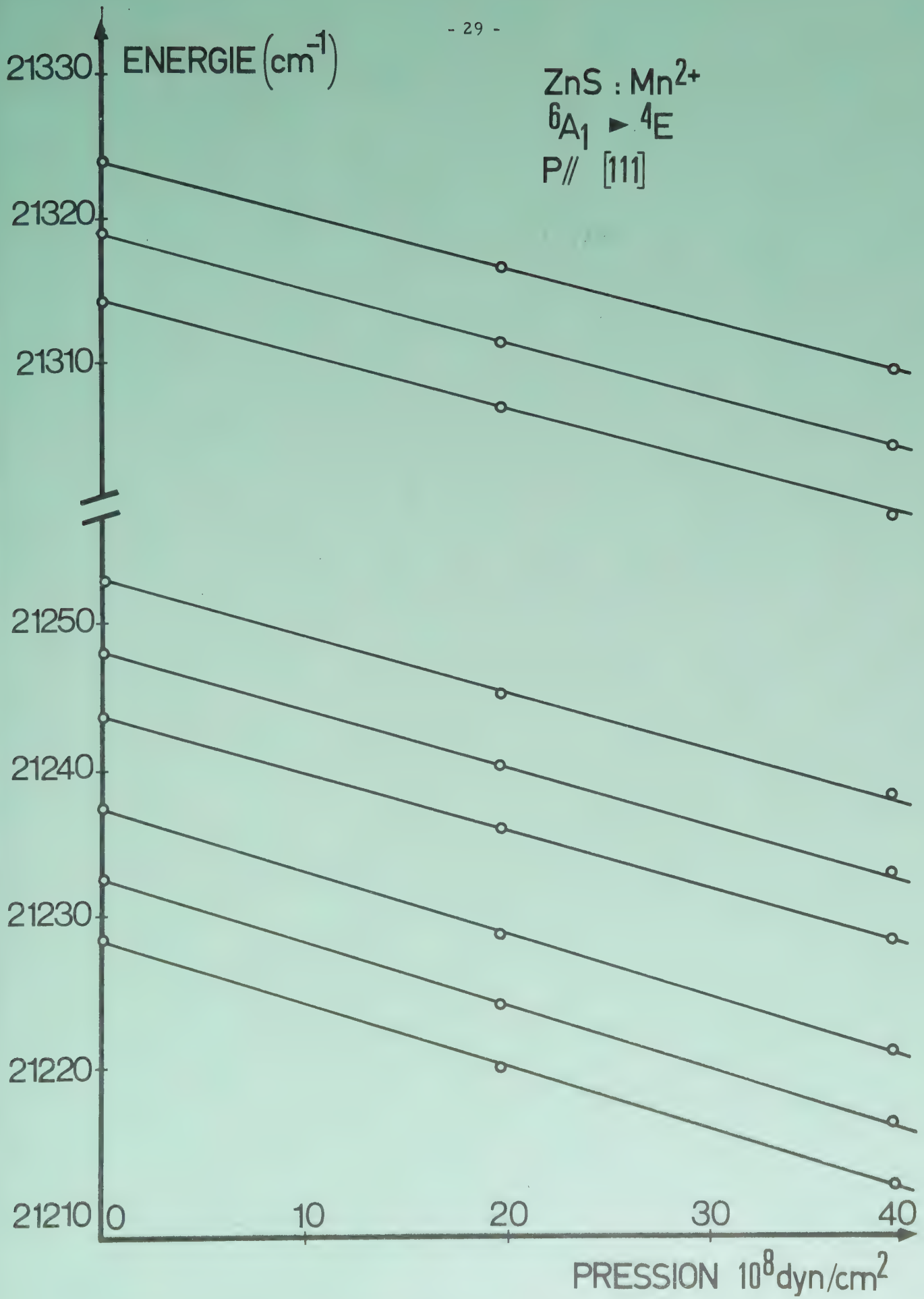



Fig. 9 : Effet d'une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe $[\bar{1}11]_w$ sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de $ZnS : Mn^{2+}$.

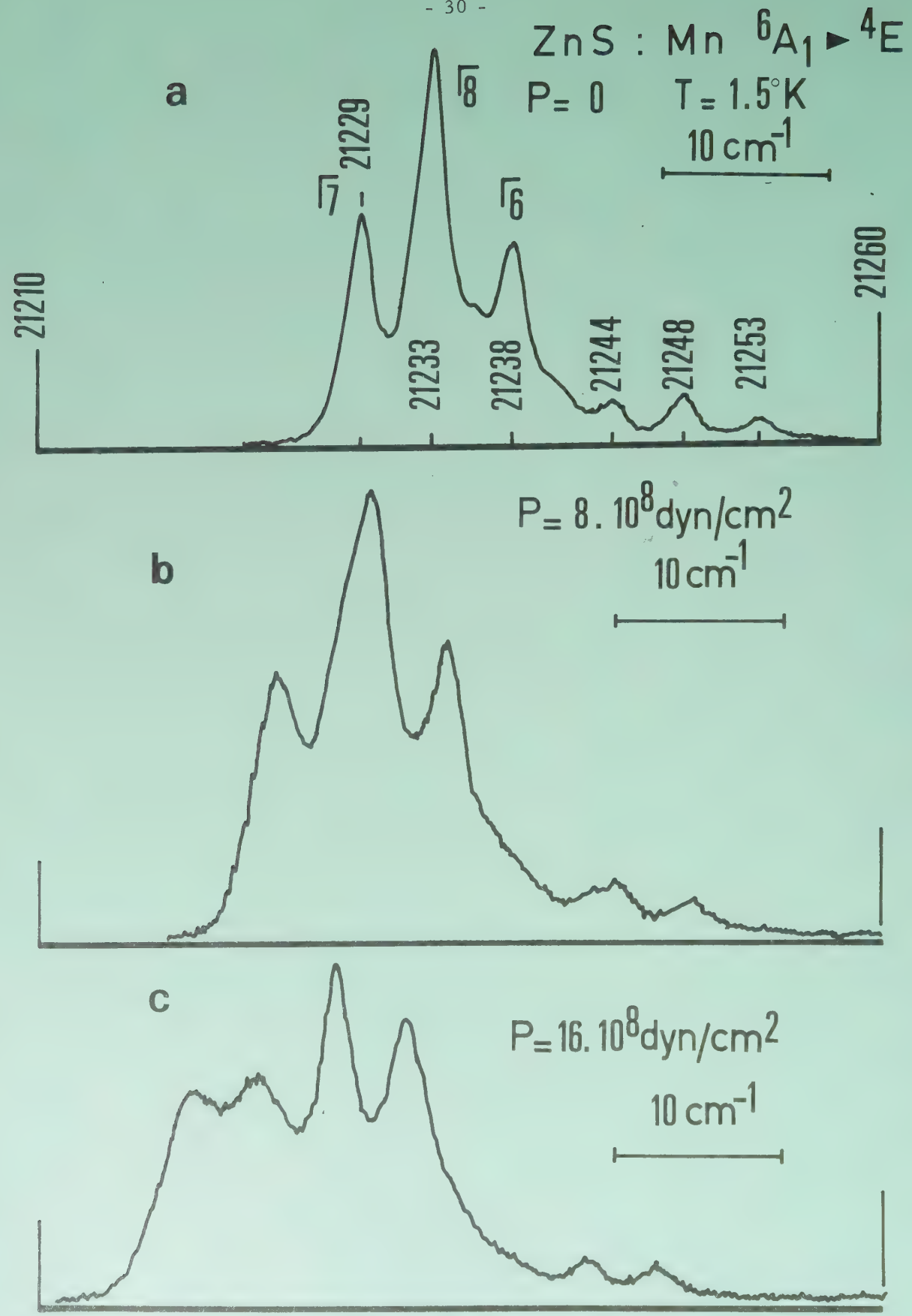



Fig. 10 : Spectres de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de ZnS : $Mn^{2+}$ pour différentes valeurs d'une contrainte parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$.

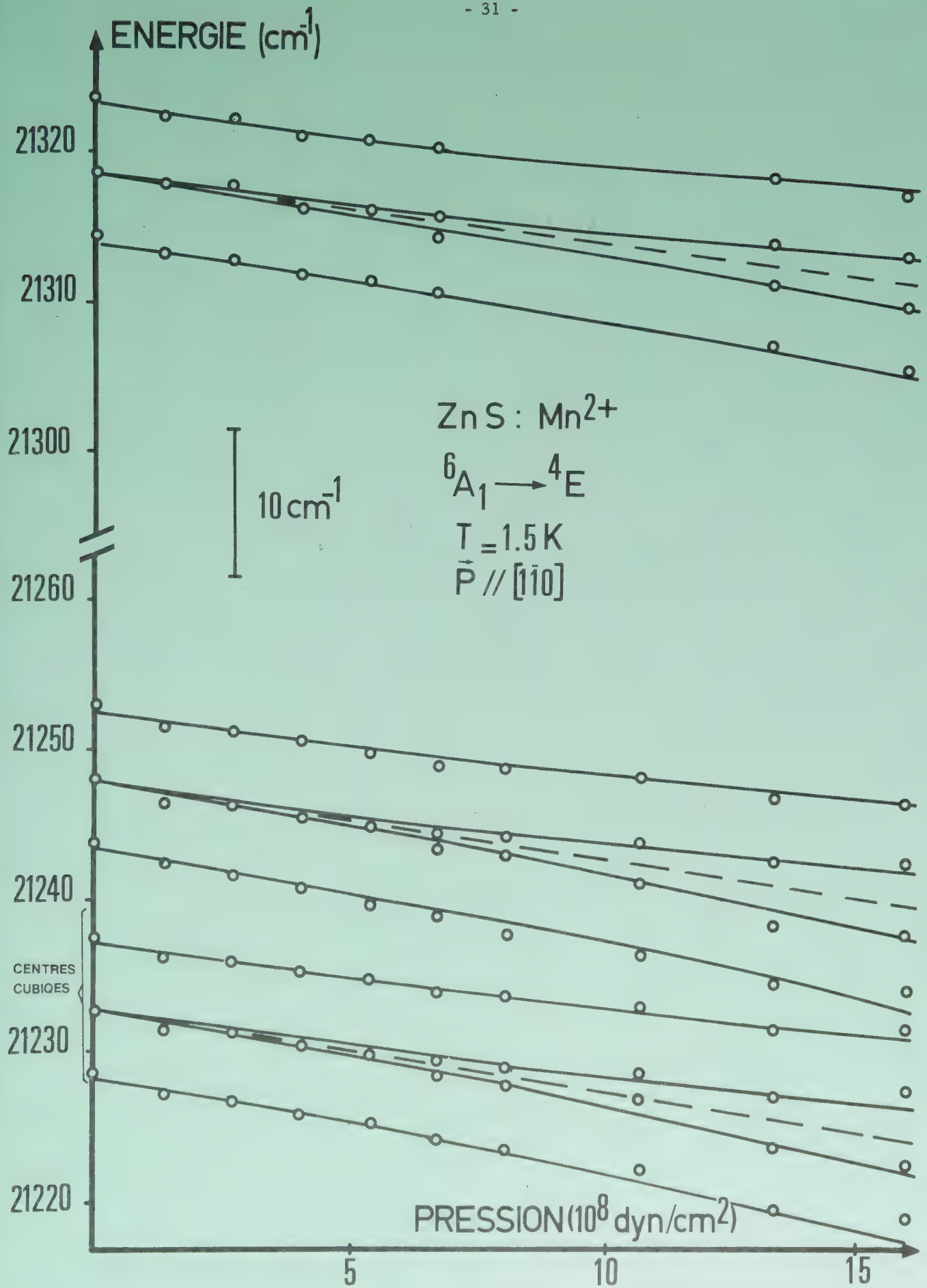



Fig. 11 : Effet d'une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$ sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de ZnS : $Mn^{2+}$. Les courbes théoriques du paragraphe IV-1 sont reportées sur les points expérimentaux. Les pointillés représentent le déplacement dû aux déformations totalement symétriques ($A_1$).

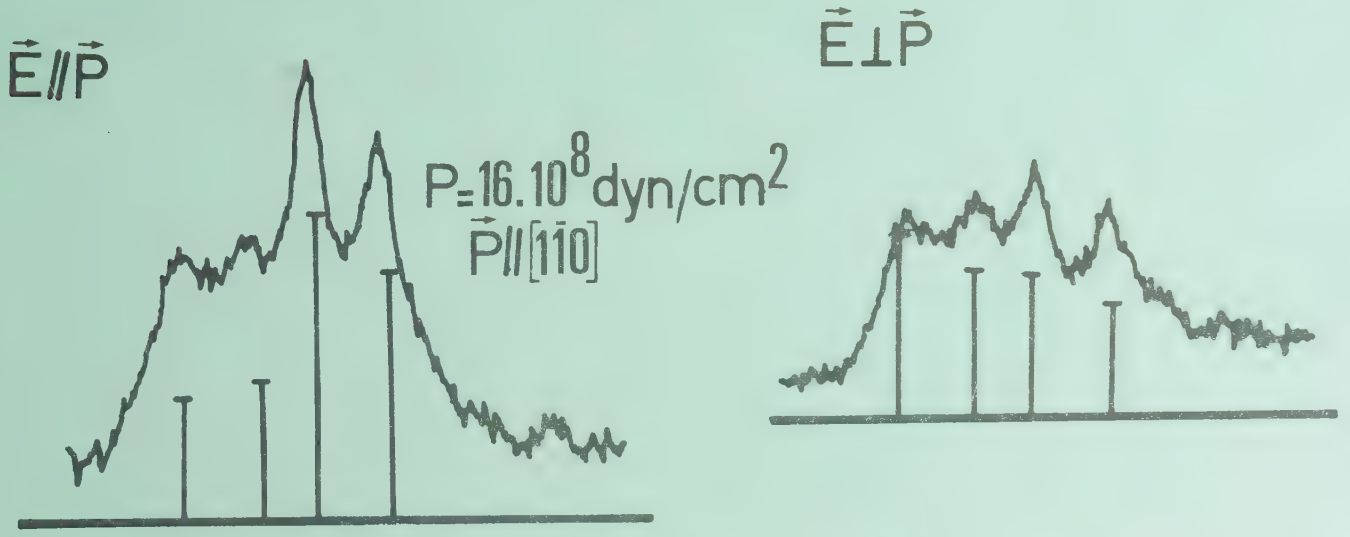



Fig. 12 : Effets de polarisation de la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de ZnS : $Mn^{2+}$ sous une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$. Les traits sous les spectres représentent l'interprétation du paragraphe IV-1.

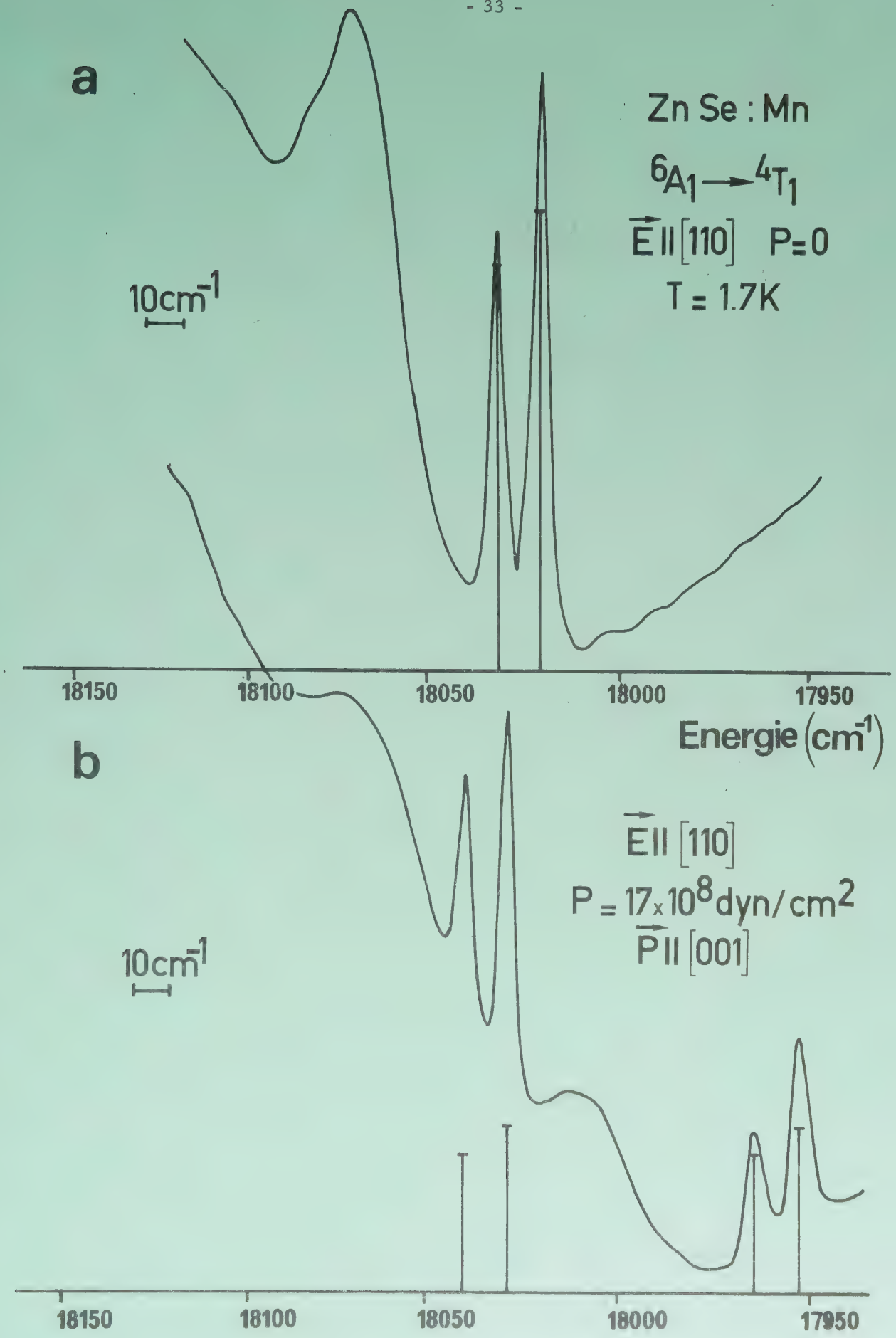



Fig. 13 : Spectre de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$
a) sans pression appliquée ;
b) avec une pression appliquée parallèlement à l'axe [001].
Les traits représentent l'interprétation du paragraphe V-4-b.

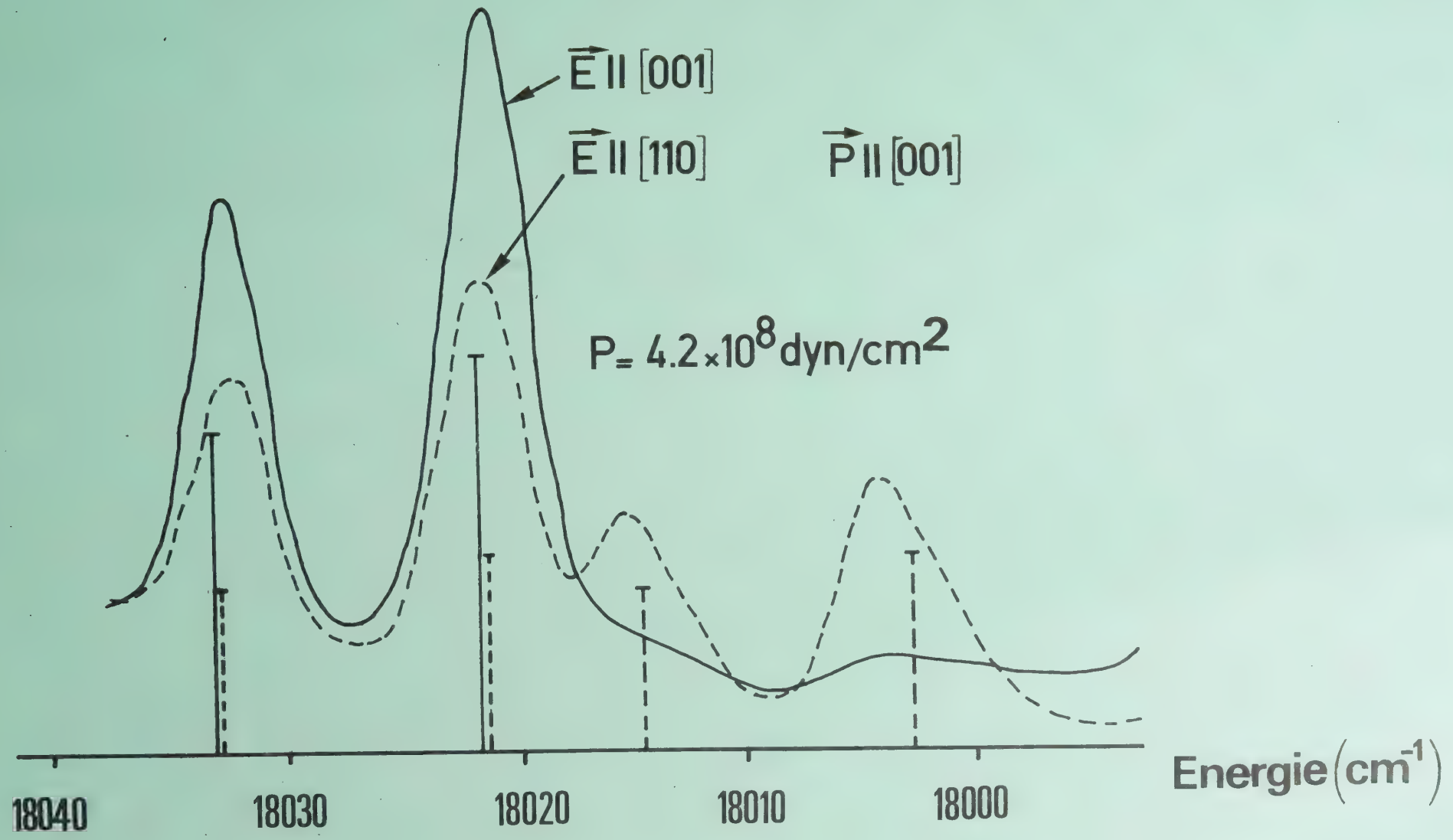



Fig. 14 : Effets de polarisation sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors d'une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe [001] . L'interprétation du paragraphe V-4-b est reportée sous les courbes.

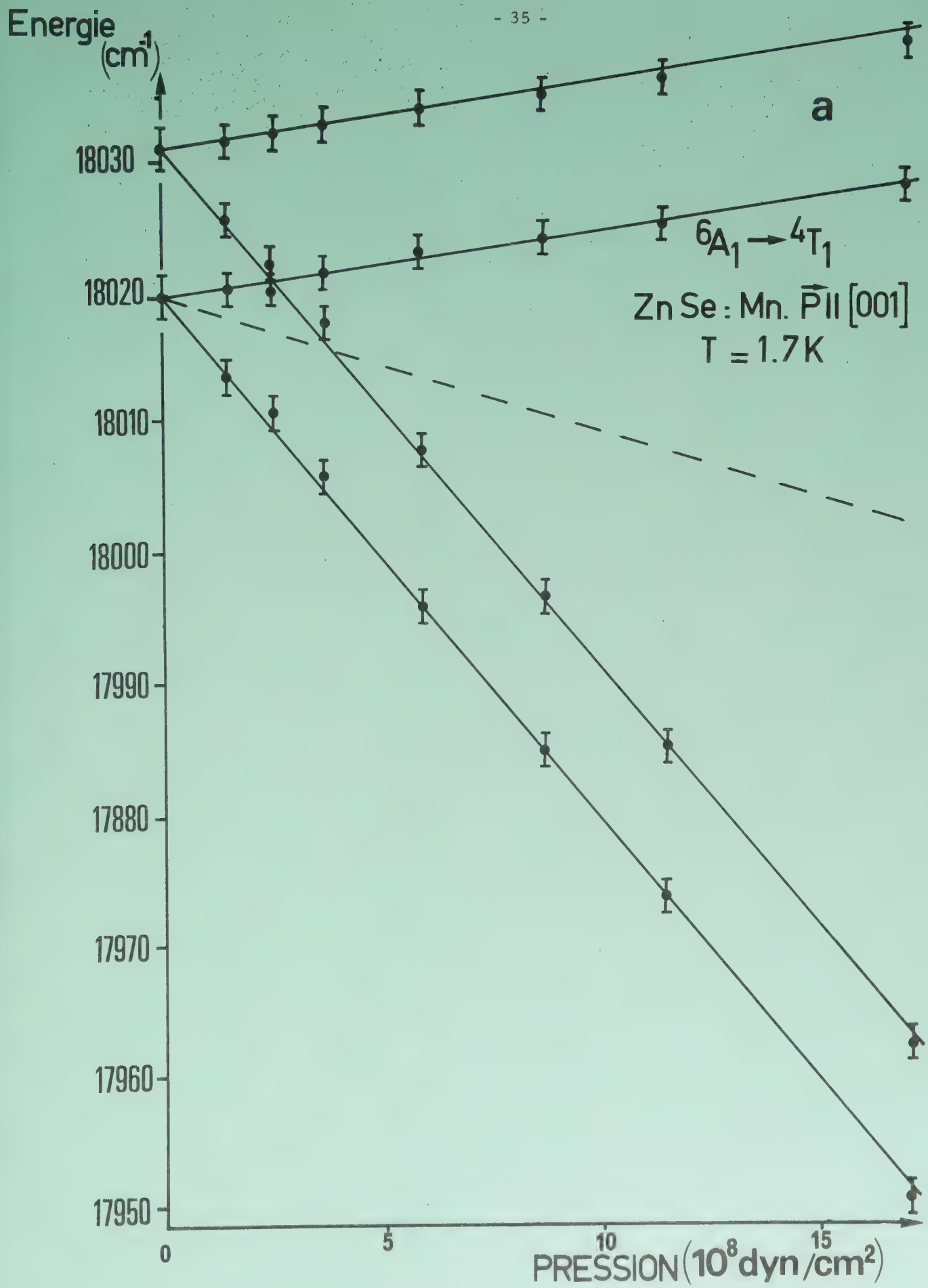



Fig. 15 : Comportement de la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ pour une contrainte appliquée parallèlement à l'axe [$\bar{0}$01]. Les courbes représentent l'interprétation du paragraphe V-4-b ; le pointillé est associé aux déformations totalement symétriques ($A_1$).

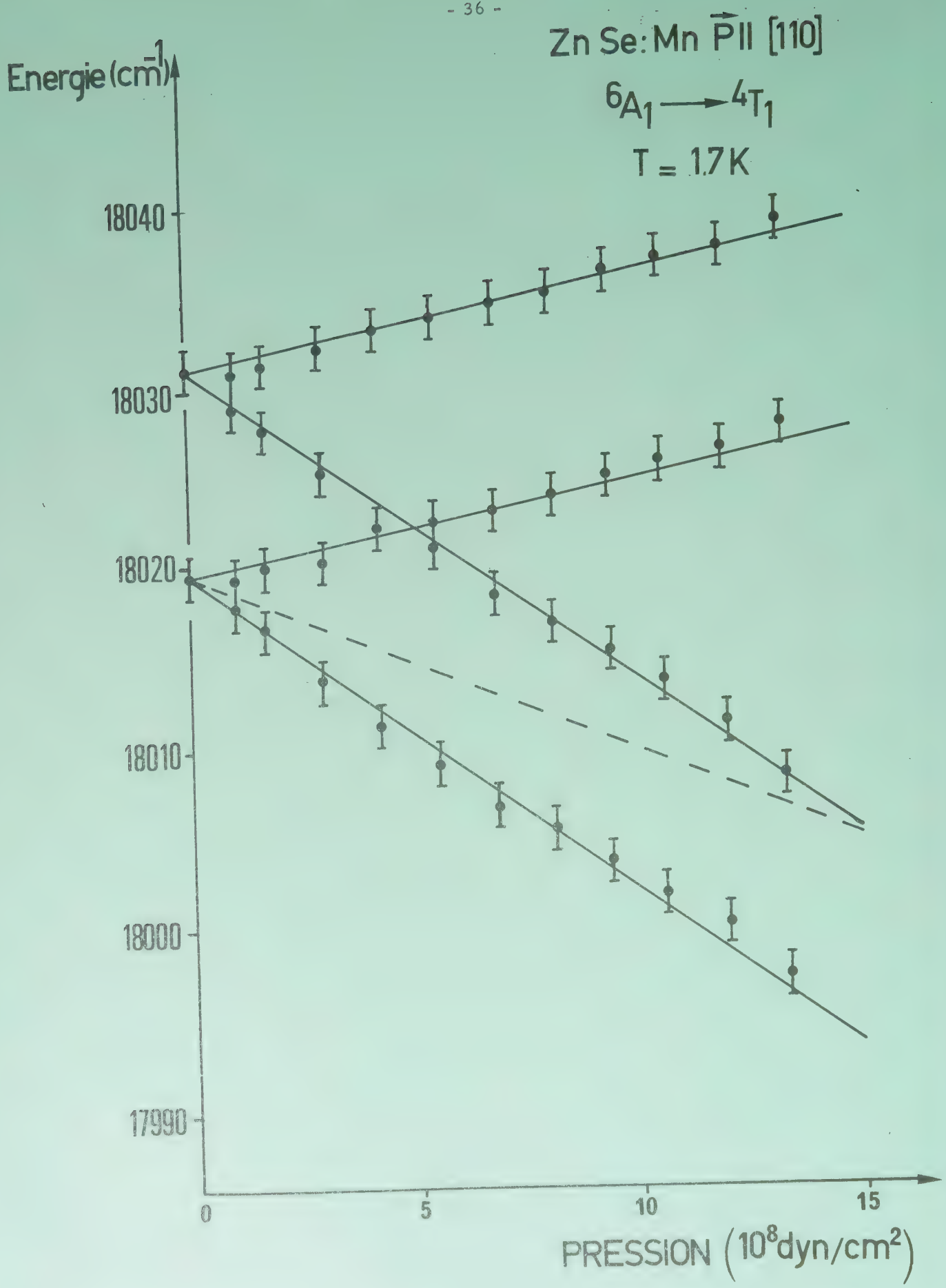



Fig. 16 : Effet d'une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe [1̄10] sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$. Les courbes sont celles de l'interprétation du paragraphe V-4-b. Le pointillé représente le déplacement dû aux déformations totalement symétriques ($A_1$).

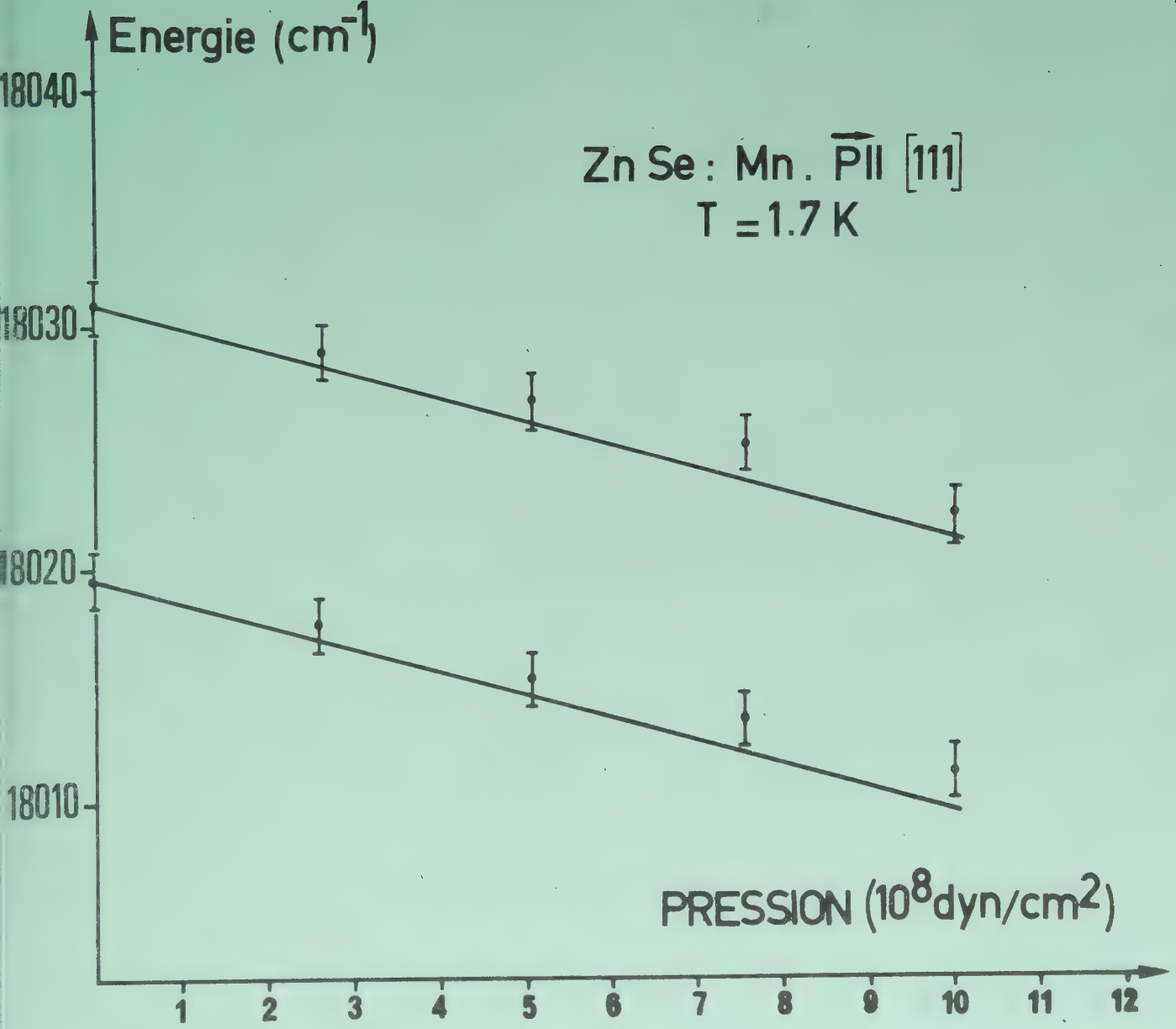



Fig. 17 : Comportement de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors d'une contrainte uniaxiale appliquée parallèlement à l'axe $[1\bar{1}1]$. Les courbes représentent l'interprétation du paragraphe V-4-b.

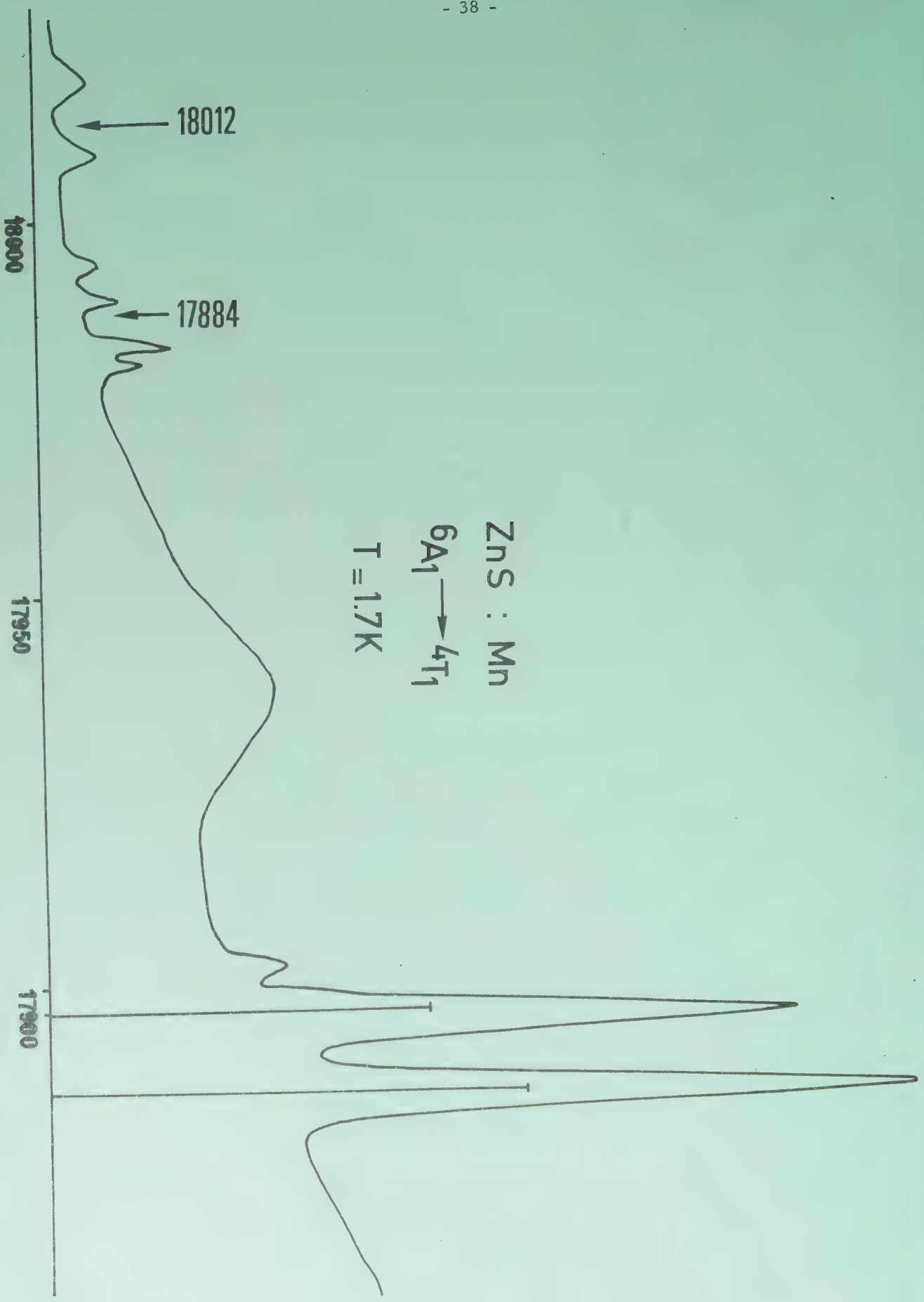



Fig. 18 : Spectre de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS

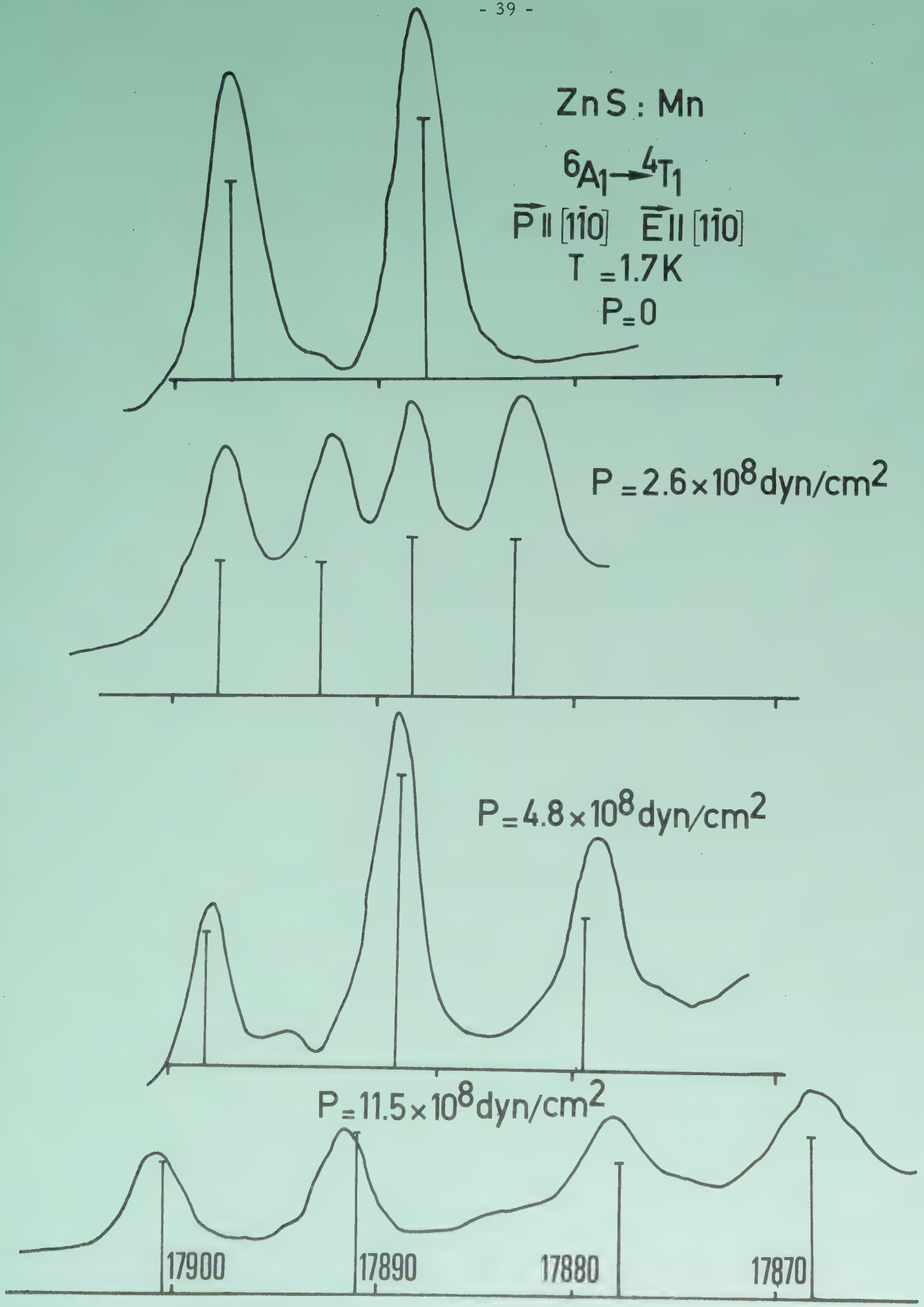



Fig. 19 : Effet d'une contrainte uniaxiale appliquée selon $[1\bar{1}0]$ sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnS : $Mn^{2+}$. Les traits sous les spectres représentent l'interprétation du paragraphe V-4-b.

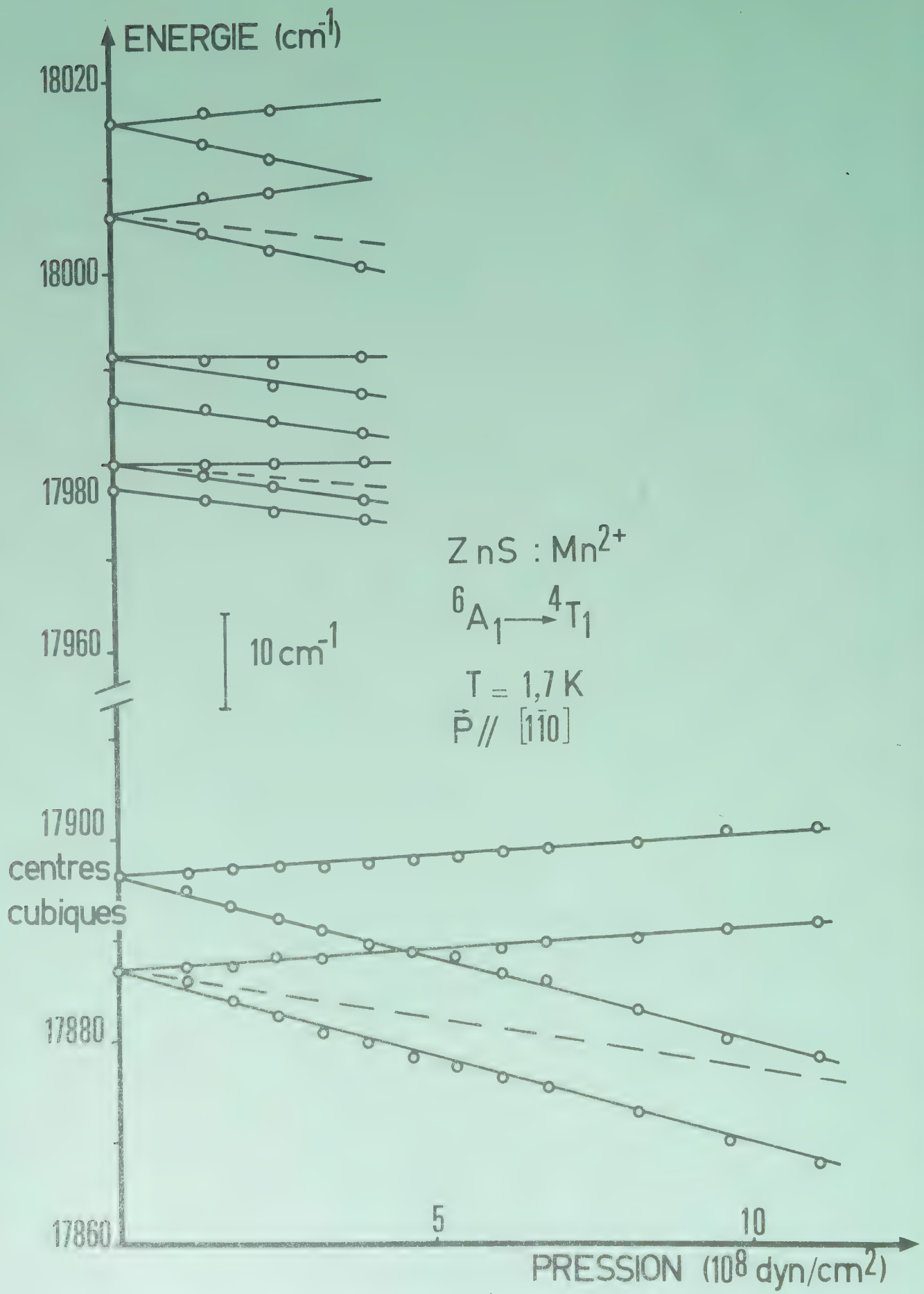



Fig. 20 : Comportement de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnS : $Mn^{2+}$ lors de l'application d'une contrainte uniaxiale parallèlement à l'axe $[1\bar{1}0]$. Le pointillé représente le déplacement dû aux déformations totalement symétriques ($\Gamma_1$) dans l'interprétation du paragraphe V-4-b.

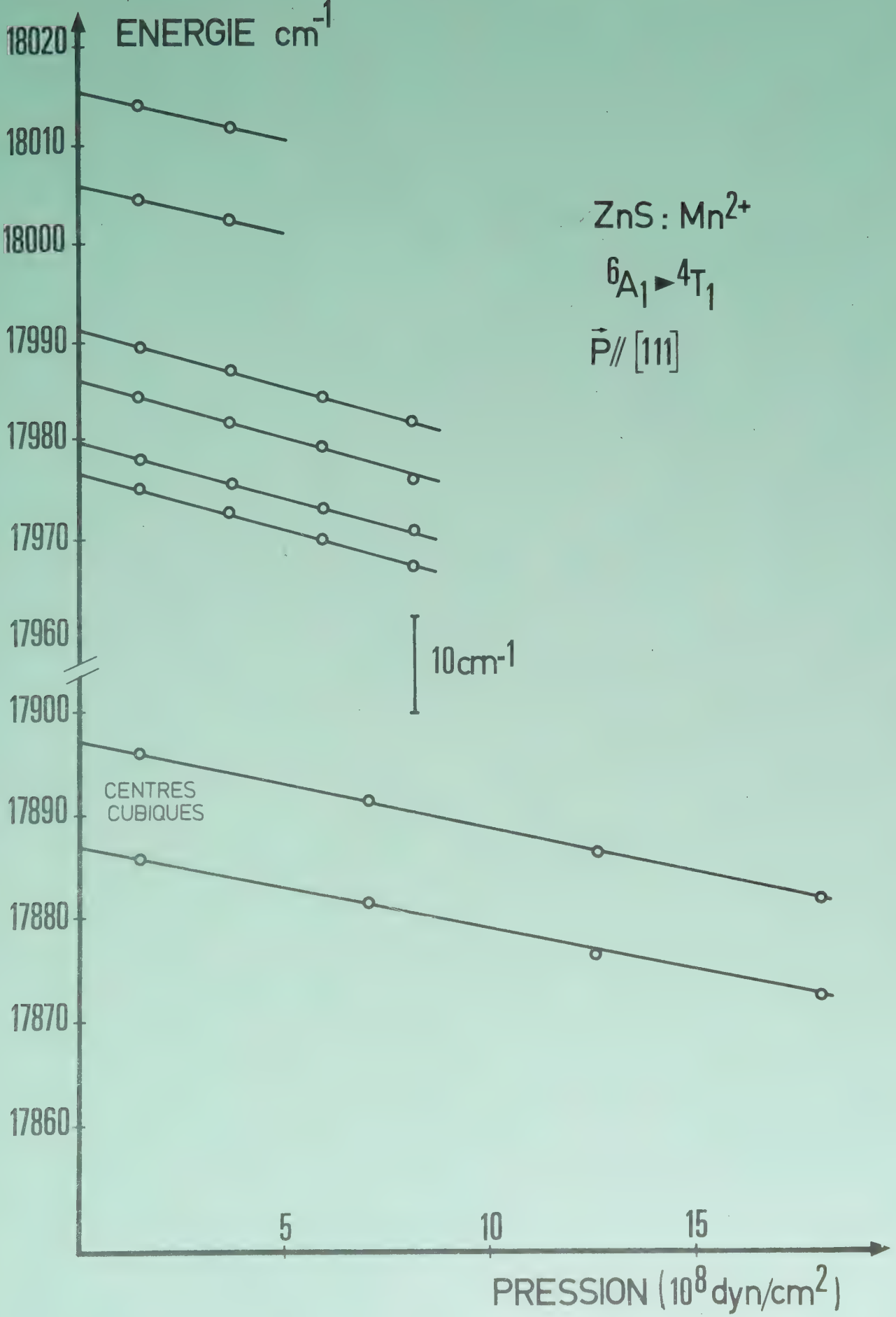



Fig. 21 : Déplacement des raies de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de ZnS : $Mn^{2+}$ pour une pression uniaxiale selon $[111]_w$.

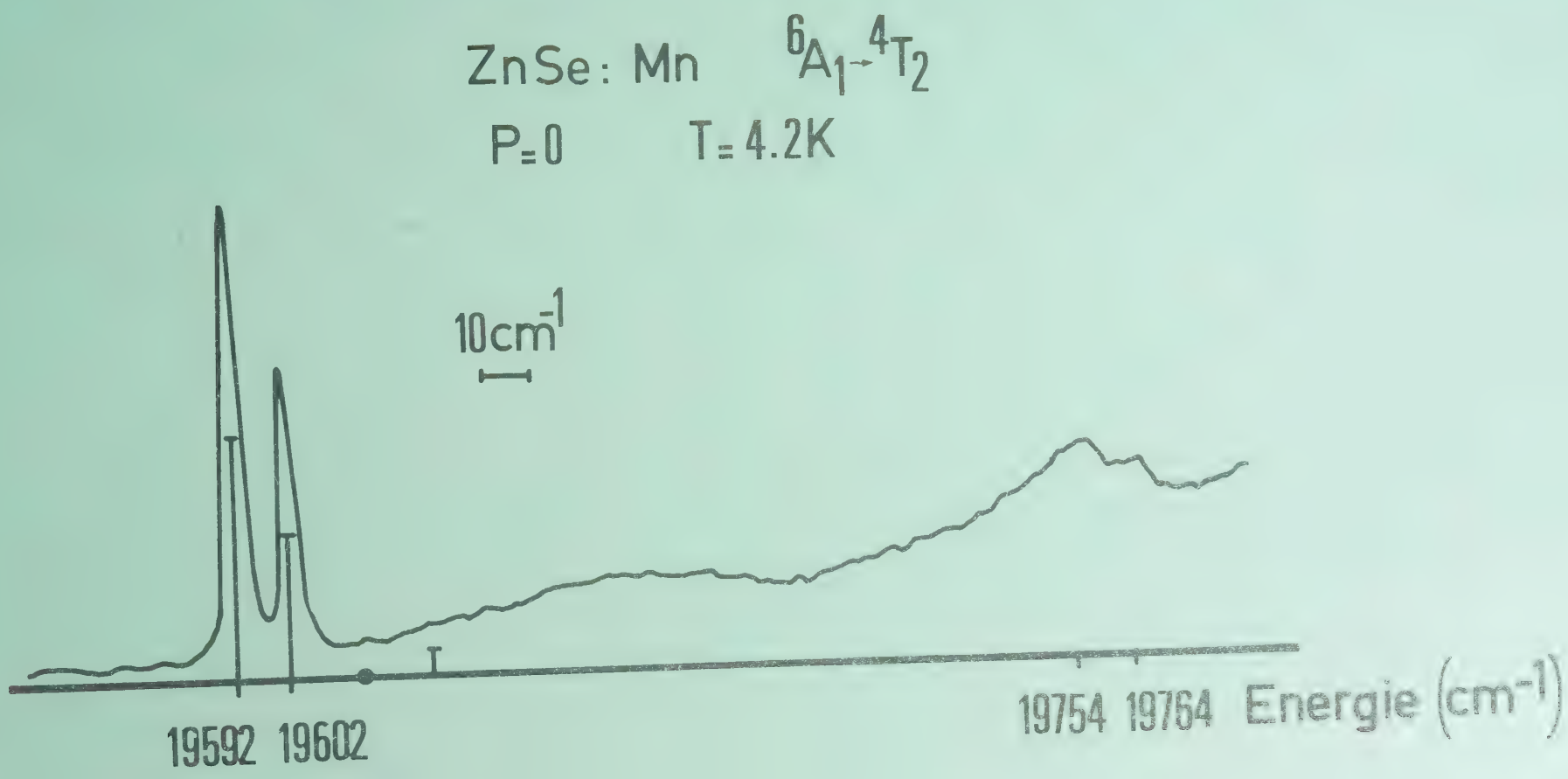



Fig. 22 : Spectre de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe.

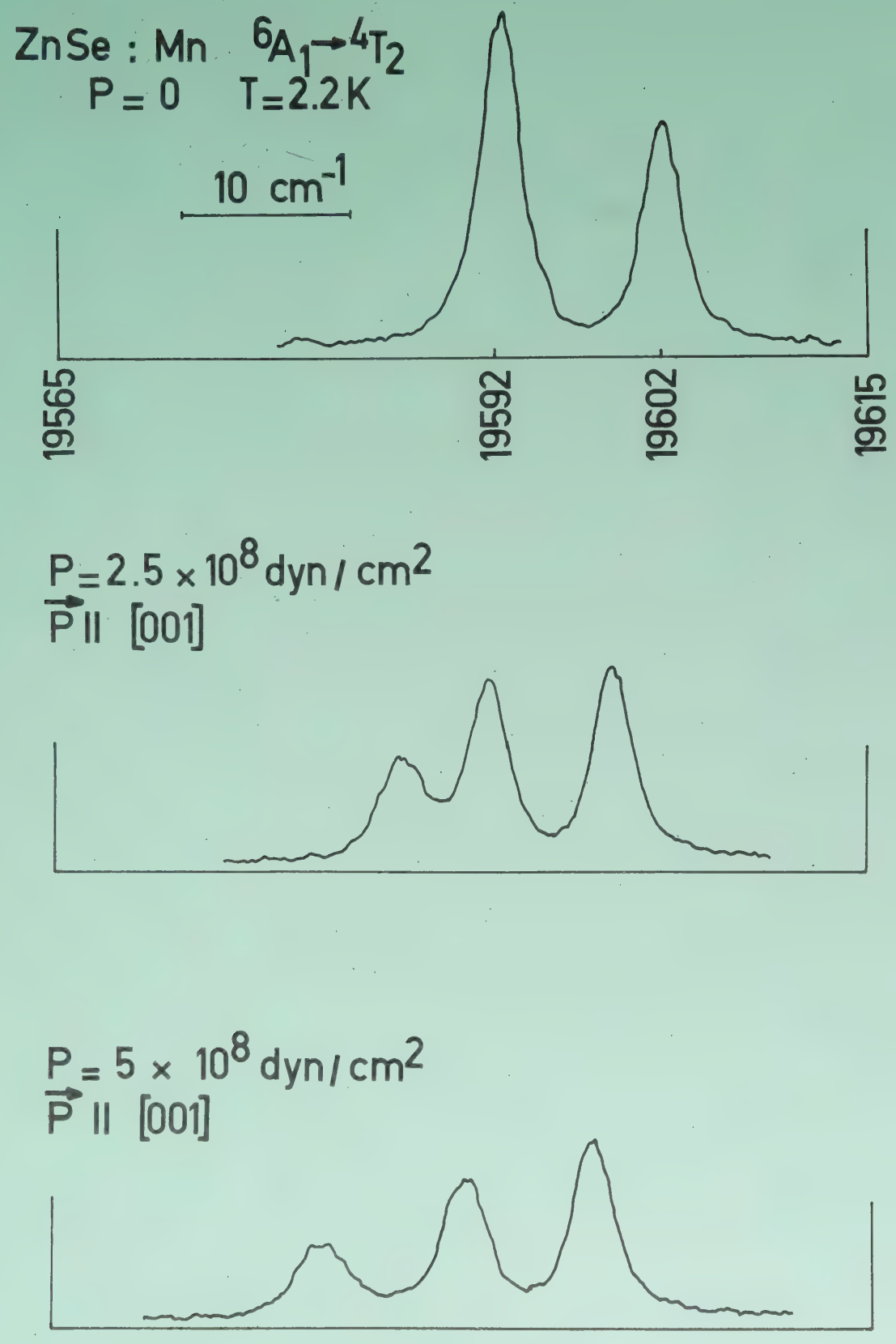



Fig. 23 : Spectre de la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ sous une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe [001].

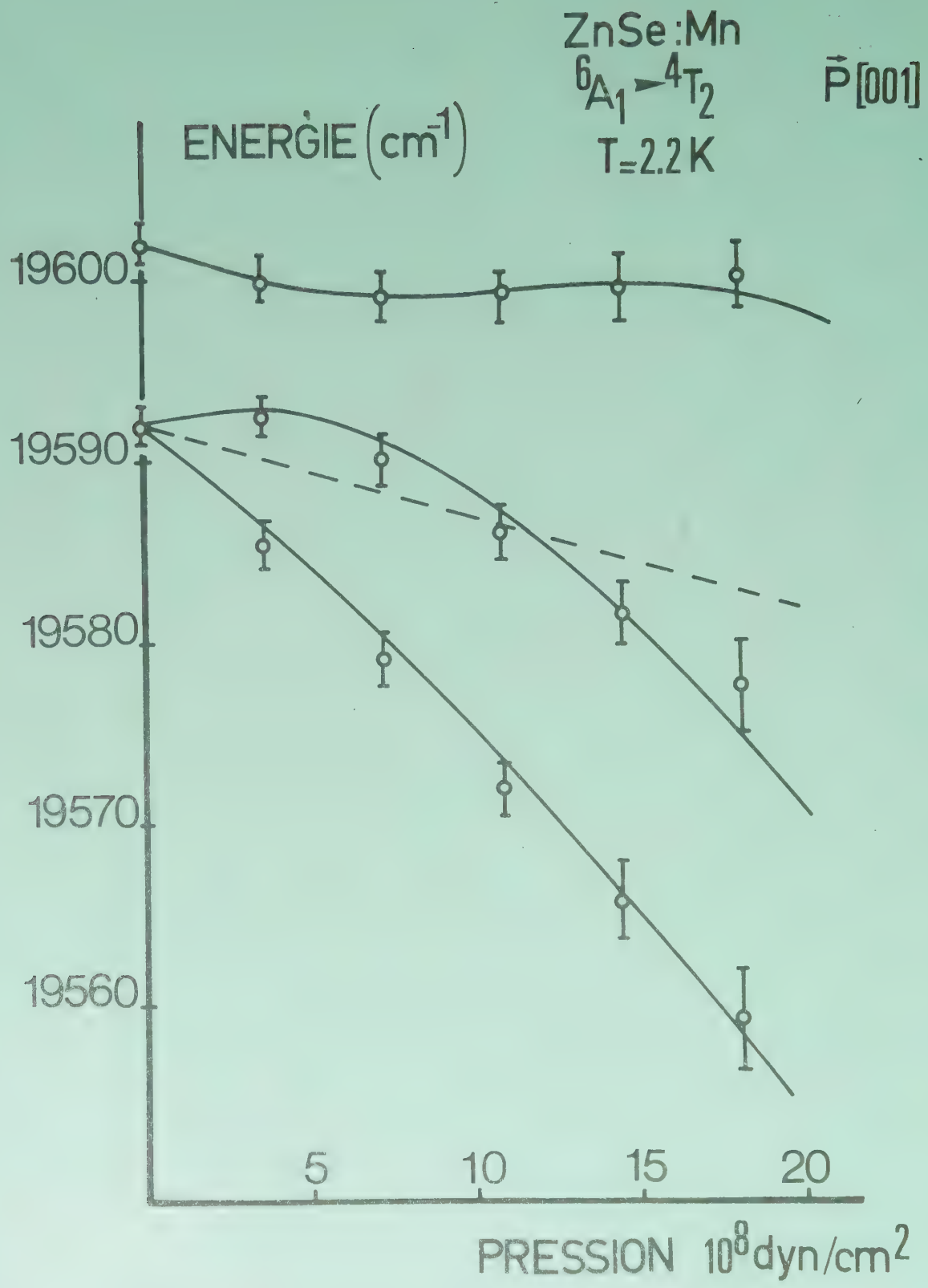



Fig. 24 : Effet d'une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe [001] sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$. Nous avons reporté les courbes de l'interprétation du paragraphe VI-3-a. Le pointillé représente le déplacement dû aux déformations totalement symétriques ($A_1$).

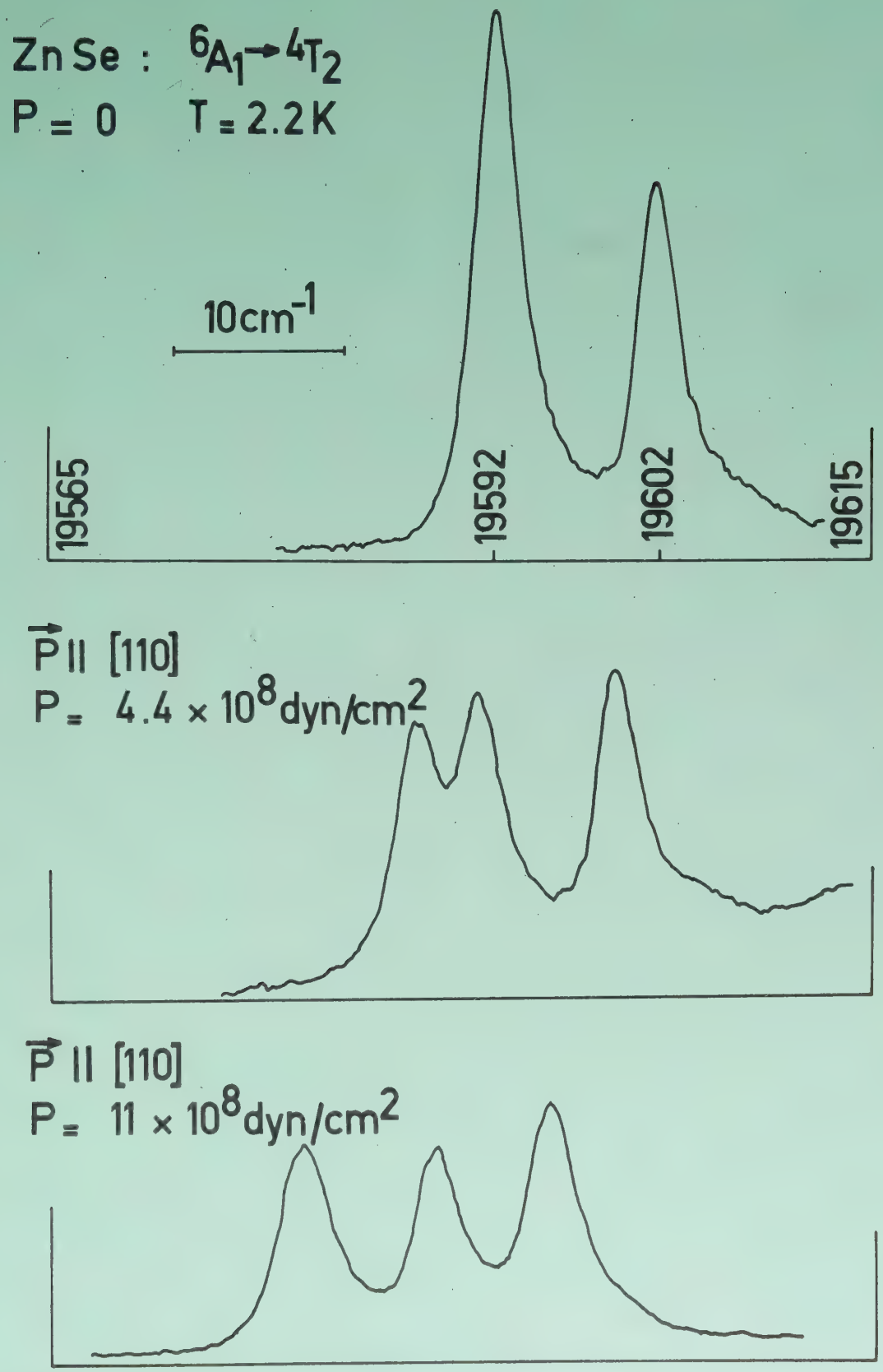



Fig. 25 : Spectre de la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ sous une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe [110].

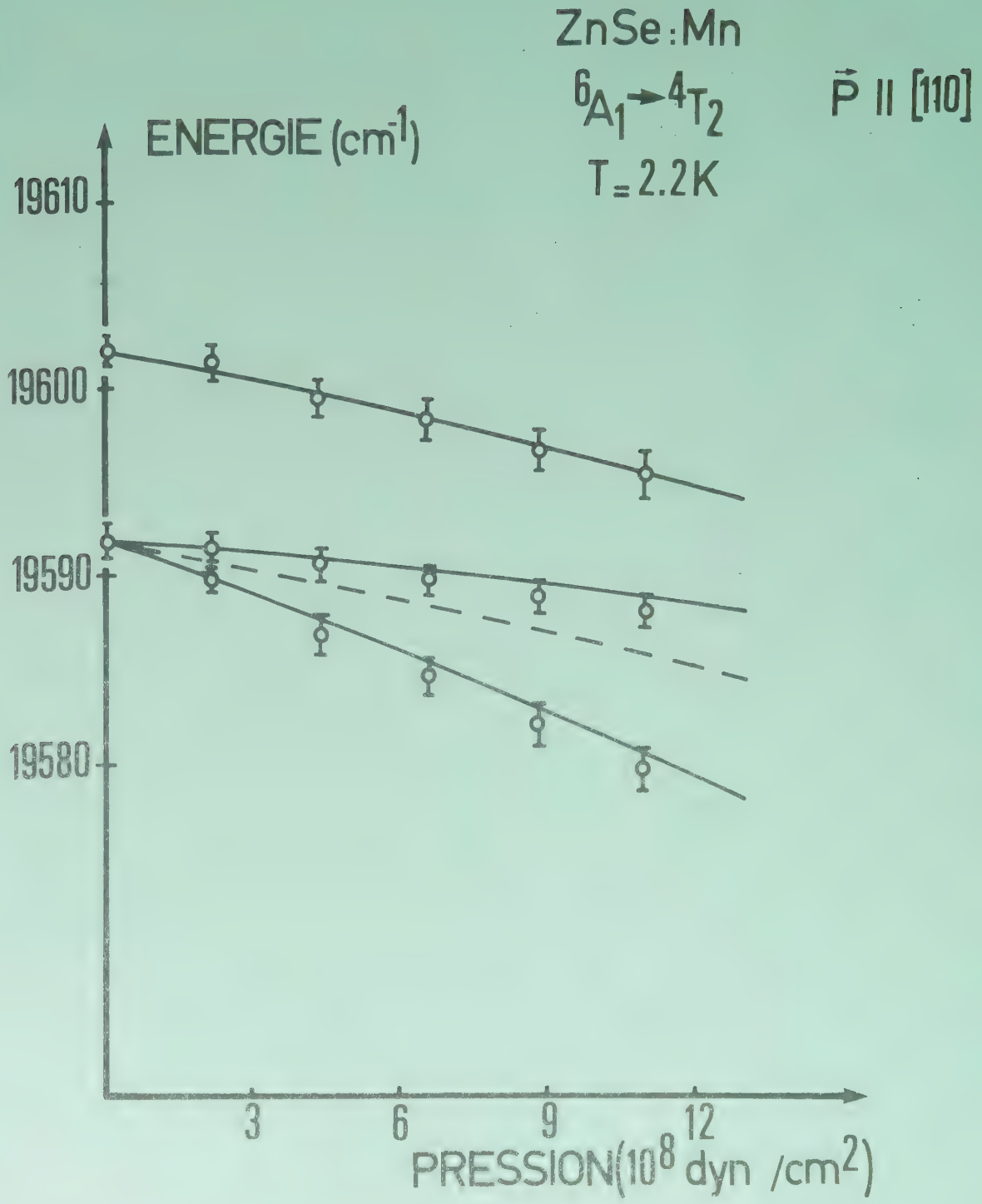



Fig. 26 : Effet d'une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe $[\bar{1}10]$ sur la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$. Les courbes représentent l'interprétation du paragraphe VI-3-a. Le pointillé représente le déplacement dû aux déformations totalement symétriques ($A_1$).

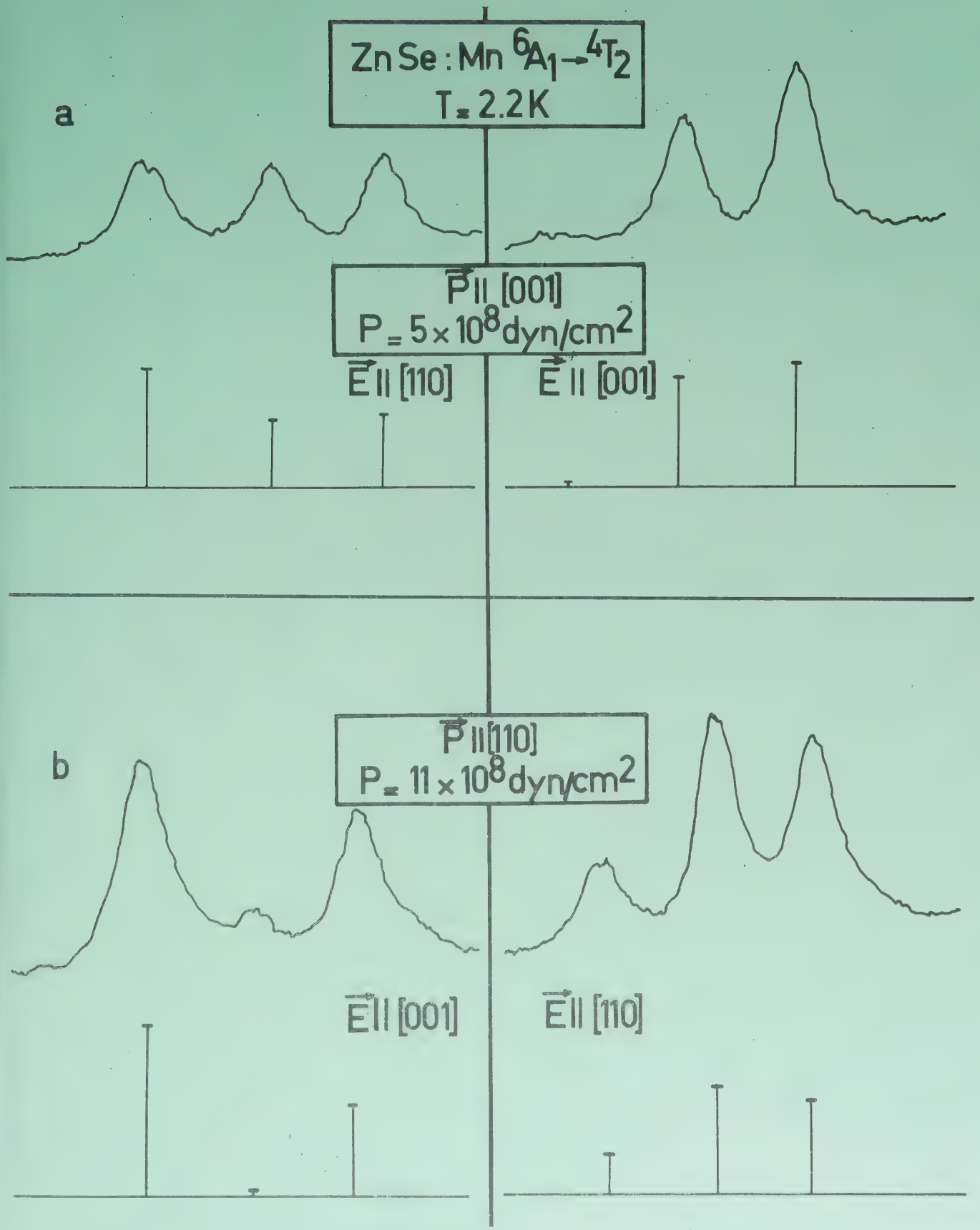



Fig. 27 : Polarisation de la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ pour différentes contraintes uniaxiales. Les traits tracés sous les spectres correspondent à l'interprétation du paragraphe VI-3-a.

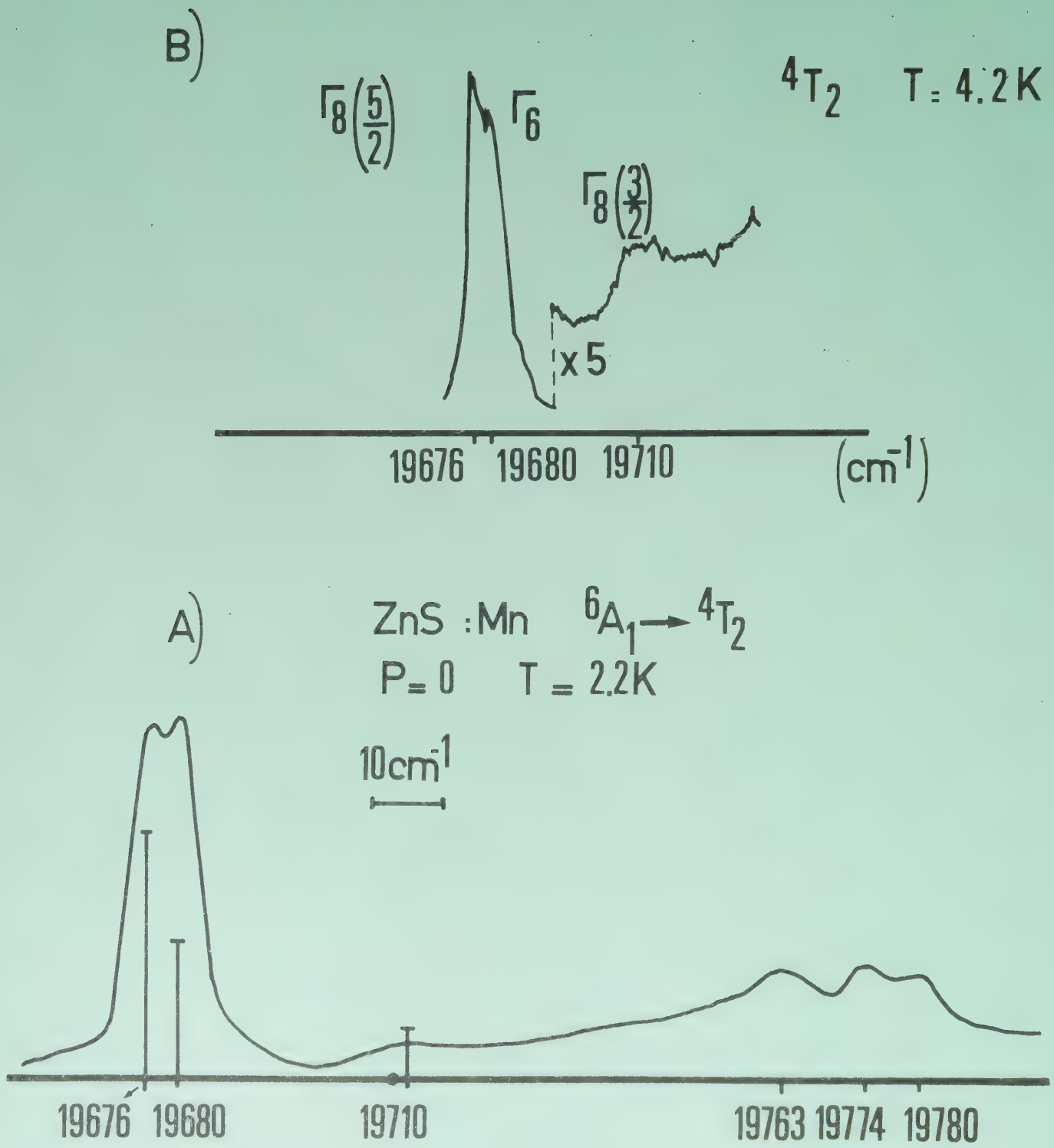



Fig. 28 : a) Spectre d'excitation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS.
b) Détail des premières raies lors d'expériences de sélection de sites pour les sites cubiques.

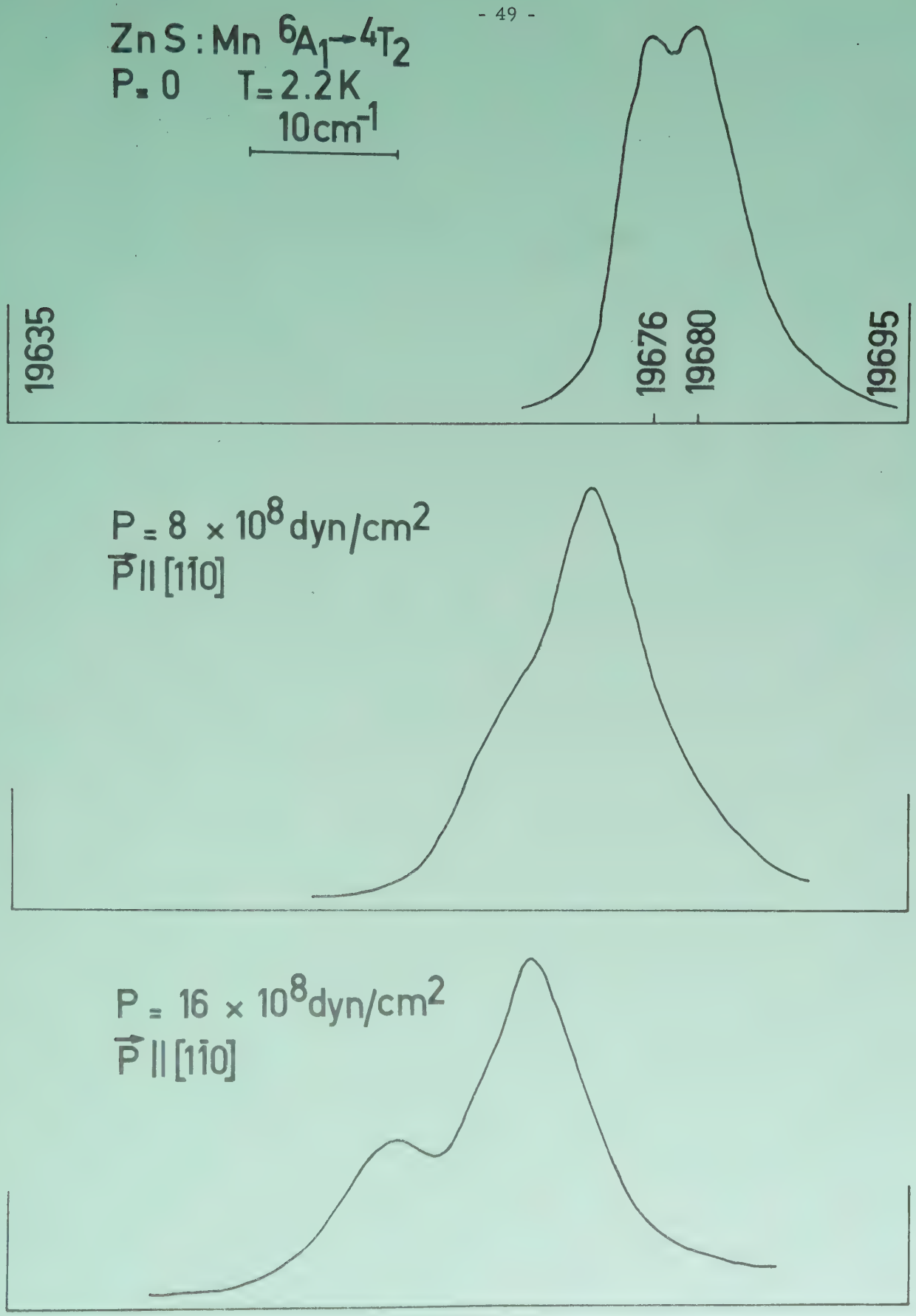



Fig. 29 : Spectre de la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnS : $Mn^{2+}$ sous une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$.

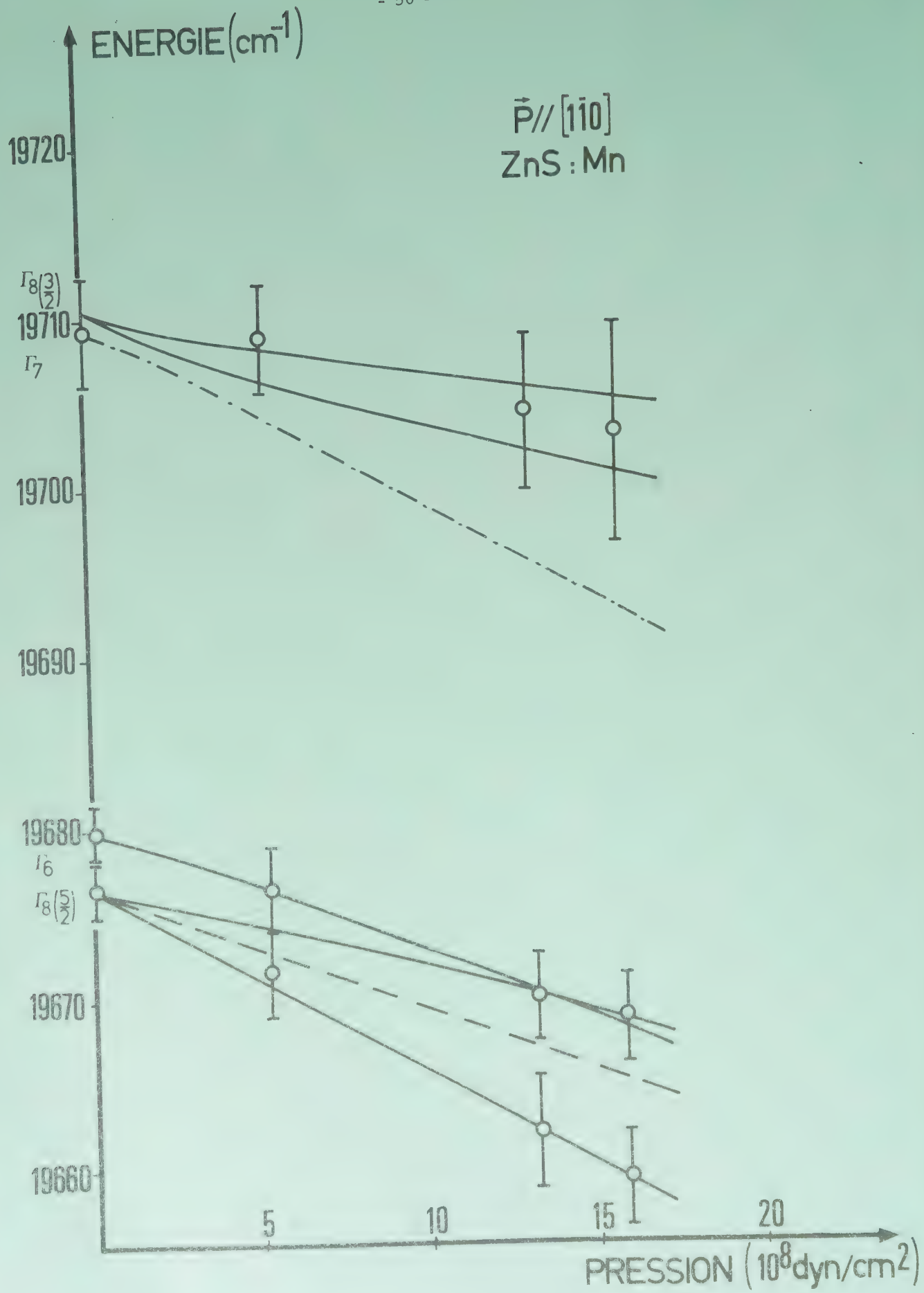



Fig. 30 : Effet d'une contrainte uniaxiale selon [1$\bar{1}$0] sur la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnS : $Mn^{2+}$. Nous avons reporté les courbes de l'interprétation du paragraphe VI-3-b. Le pointillé représente le déplacement associé aux déformations totalement symétriques ($A_1$).

# CHAPITRE III

## STRUCTURES ELECTRONIQUES DES NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS $d^5$ EN SYMETRIE CUBIQUE

Pour décrire le comportement des configurations d'électrons équivalents dans un environnement cristallin, nous avons le choix entre deux formalismes. Le premier est celui du champ faible où l'effet dû au cristal est traité comme une perturbation de l'ion libre. Le second est celui du champ fort où l'effet dû au cristal est traité avant les interactions entre les électrons.

Nous avons choisi le formalisme du champ faible car l'interaction coulombienne entre les électrons demeure supérieure à l'effet de l'environnement cristallin. L'hamiltonien du système est :

$$H = H_0 + H_1 + H_C + H_{SO} + H_S$$

- $H_0 + H_1$ est l'hamiltonien de l'ion libre dans l'approximation du champ central qui est décrit dans le paragraphe III-1 ;
- $H_C$ est l'hamiltonien dû à l'influence du cristal sur l'ion libre. Cet hamiltonien sera diagonalisé en même temps que celui de l'ion libre. Il est présenté dans le paragraphe III-2 ;
- $H_{SO}$ est l'hamiltonien associé à l'interaction spin-orbite qui est présentée dans le paragraphe III-3. Cet hamiltonien sera traité par la méthode des perturbations. Si le calcul au premier ordre de perturbation est aisé,

il n'en est pas de même pour le second ordre de perturbation qui fait intervenir les 43 niveaux de la configuration $3d^5$ en symétrie cubique ;

- $H_S$ est l'hamiltonien dû aux contraintes uniaxiales. Il est développé dans le paragraphe III-4.

Nous présentons aussi le calcul des forces d'oscillateur des transitions optiques dans le paragraphe III-5.

Pour effectuer ces calculs, nous utilisons les méthodes des tenseurs irréductibles pour les groupes de symétrie. Ces méthodes sont celles de Griffith /27//28/ pour le groupe ponctuel $Td^*$ et celles de Racah /29/ et de Judd /30/ pour le groupe continu $R_3$. Tous ces calculs sont effectués dans la phase proposée par Nielson et Koster /31/ pour les fonctions d'onde des termes spectroscopiques.

## III - 1 L'ION LIBRE

La théorie des atomes complexes a commencé avec Slater en 1929 /32/ grâce à l'emploi des états déterminantaux dans l'approximation du champ central. Cette méthode a été reprise avec des développements ultérieurs par Condon et Shortley /33/ pour un grand nombre d'atomes. La méthode des tenseurs irréductibles proposée par Racah /29/ a permis une grande simplification des calculs par l'apport de la théorie des groupes.

Dans l'approximation du champ central, chaque électron gravite dans un champ statique U (r) de symétrie sphérique dû à la présence des autres électrons et du noyau.

L'hamiltonien de ce système est :

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right)$$

où N est le nombre total d'électrons de masse m et $r_i$ la distance entre l'électron i et le noyau.

Les valeurs propres de $H_0$ nous donnent les énergies des différentes configurations.

Pour décrire correctement les niveaux d'énergie à l'intérieur d'une configuration donnée, il est nécessaire de tenir compte d'une part de l'interaction coulombienne $H_1$ entre les électrons et d'autre part du couplage spin-orbite $H_{SO}$.

Considérons tout d'abord l'interaction coulombienne qui s'écrit :

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

où e représente la charge d'un électron et $r_{ij}$ la distance entre l'électron i et l'électron j.

Condon et Shortley /33/ ont montré qu'en développant $1/r_{ij}$ en une somme d'harmoniques sphériques, la partie radiale se sépare de la partie angulaire. L'hamiltonien $H_1$, qui se limite aux n électrons des couches électroniques incomplètes, s'écrit :

$$H_1 = \sum_{i>j}^{n} e^2 \sum_k \frac{r_>^k}{r_<^{k+1}} \left(C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}\right)$$

avec : $\left(C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}\right) = \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q \left(C_q^{(k)}\right)_i \left(C_{-q}^{(k)}\right)_j$

où : $r_> = \sup (r_i, r_j)$

$r_< = \inf (r_i, r_j)$

$C_q^{(k)}$ est la composante q de l'opérateur tensoriel de rang k défini par Condon et Shortley /33/ en fonction de l'harmonique sphérique $Y_q^{(k)}$ par :

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\, Y_q^{(k)}$$

Si nous nous limitons à une configuration $\ell^n$ d'électrons équivalents, et si nous négligeons les interactions entre les configurations, nous pouvons écrire :

$$H_1 = \sum_k F^k \sum_{i>j}^{n} \left(C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}\right)$$

où $F^k$ sont les intégrales radiales d'électrons équivalents définis par :

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_>^k}{r_<^{k+1}} R^*(r_i)\, R(r_i)\, R^*(r_j)\, R(r_j)\, r_i^2\, r_j^2\, dr_i\, dr_j$$

$R(r_i)$ représentant la partie radiale de la fonction d'onde hydrogénoïde de l'électron.

Les énergies des termes spectroscopiques sont donc exprimées en fonction des seuls paramètres $F^k$. Les fonctions d'onde ainsi que les éléments de matrice de l'opérateur biélectronique que nous utilisons ont été tabulés par Nielson et Koster /31/.

Il est d'usage d'exprimer les énergies des termes spectroscopiques des configurations $d^n$ en fonction des paramètres de Racah : A, B et C /29/. Nous avons les relations :

$$A = F_0 - 49\, F_4 \quad , \quad B = F_2 - 5\, F_4 \quad \text{et} \quad C = 35\, F_4 \, ,$$

avec : $F_0 = F^0$ , $F_2 = \frac{F^2}{49}$ et $F_4 = \frac{F^4}{441}$ .

Le choix du paramètre A est tel qu'à l'intérieur d'une configuration $d^n$ les termes sont déplacés en bloc de la même énergie.

La figure 31 représente les énergies des niveaux électroniques observés des configurations de l'ion $Mn^{2+}$ d'après les tables de Moore /34/.

La table I représente les énergies des différents termes spectroscopiques de la configuration $d^5$ qui est la configuration fondamentale de l'ion $Mn^{2+}$. Dans cette configuration, les termes spectroscopiques ne sont pas couplés par l'interaction coulombienne, excepté les termes $^2_1D$ et $^2_5D$ dont la séniorité diffère de 4. En effet, pour une couche électronique à moitié pleine, un opérateur biélectronique est non nul si et seulement si la séniorité diffère de 0 ou de 4 /35/.

Il est à remarquer que nous pouvons décrire toute une configuration $d^n$ avec seulement deux paramètres B et C. Mais ce modèle ne s'avère pas assez précis pour calculer exactement la position des niveaux ; il a été développé surtout pour prévoir l'emplacement des différents niveaux d'une configuration.

C'est seulement dans le paragraphe III-3 que nous considérerons l'interaction spin-orbite $H_{SO}$ car son effet est d'un ordre de grandeur inférieur à celui de l'environnement cristallin.

La parité d'une configuration est une notion importante. Elle est définie par :

$$p = \prod_{i=1}^{n} (-1)^{\ell_i}$$

où $\ell_i$ est le moment orbital de chaque électron de la configuration.

## III - 2 L'ION DANS LE CRISTAL

### III - 2 - a : Choix du modèle

Il existe deux modèles différents pour calculer les effets de l'environnement cristallin sur un ion substitutionnel. Le premier est celui du champ cristallin où l'ion étudié est considéré placé dans un champ statique dû au cristal. Le second est la covalence ; elle consiste à considérer l'ensemble "ion + entourage cristallin" comme une molécule complexe qui sera traité en termes d'orbitales moléculaires.

Ce second modèle a fait l'objet d'un grand nombre de travaux basés sur des techniques différentes/36//37/. Ces techniques souvent complexes n'apportent que rarement des interprétations théoriques satisfaisantes. C'est avec des techniques simplifiées que les résultats théoriques sont les plus constructifs /38//39/. Il est ainsi possible d'expliquer simplement la réduction des paramètres de l'ion libre avec les arguments de Koide et Pryce/40/, ou d'expliquer le couplage avec les modes de déformation du cristal (Effet Jahn-Teller) avec la technique A.O.M. /41//42/.

Pour notre part, nous avons utilisé le premier modèle. Normalement, dans ce modèle, les atomes voisins sont assimilés à des charges ponctuelles qui engendrent un champ statique qui est facilement calculable, mais qui n'a que peu de sens physique. C'est pourquoi nous préférons assimiler les atomes voisins à des distributions de charges qui respectent la symétrie du site cristallin. Les paramètres du champ créé par ces

distributions de charges deviennent des paramètres en nombre limité que nous ajustons avec les résultats expérimentaux.

III - 2 - b : Modèle paramétrique

Le potentiel électrique créé par le cristal à l'emplacement d'un ion de substitution peut être développé en une somme d'harmoniques sphériques :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{k} B_k^q \, r^k \, C_q^{(k)} (\theta, \varphi)$$

les $B_k^q$ sont les paramètres qui caractérisent le champ dû au cristal.

Dans le cas où les atomes sont assimilés à des charges ponctuelles les $B_k^q$ sont donnés par : /35/

$$B_k^q = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \, (-1)^q \sum_j q_j \, r_j^{-(k+1)} \, Y_q^{(k)} (\theta_j, \varphi_j)$$

$\sum_j$ représente la somme sur tous les atomes du cristal, excepté sur l'ion de substitution, $q_j$ est la charge de l'ion j, $r_j$, $\theta_j$, $\varphi_j$ représentent la position de l'ion j repéré en coordonnées sphériques par rapport à l'ion substitutionnel.

Si nous considérons que les ions ne sont plus ponctuels, nous devons remplacer la charge $q_j$ par une intégrale sur toute la distribution de charges.

L'hamiltonien dû au champ $V(r, \theta, \varphi)$ peut se mettre sous la forme :

$$H_C = e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{k} B_k^q \, D_q^{(k)}$$

où e est la charge de l'électron, et $D_q^{(k)}$ un opérateur tensoriel à n électrons défini par :

$$D_q^{(k)} = \sum_{i=1}^{n} r_i^k \, (C_q^{(k)})_i = \sum_{i=1}^{n} \langle r^k \rangle_i \, (C_q^{(k)})_i$$

avec : $$\langle r^k \rangle_i = \int_0^{\infty} |R_i(r)|^2 \, r^k \, r^2 \, dr.$$

Pour une configuration à n électrons équivalents, $D_q^{(k)}$ peut s'écrire :

$$D_q^{(k)} = \langle r^k \rangle \sum_{i=1}^{n} (C_q^{(k)})_i .$$

L'hamiltonien $H_C$ décompose la partie spatiale des fonctions d'ondes associées à chaque terme spectroscopique en états qui se transforment comme les représentations irréductibles du groupe de symétrie locale du cristal.

A partir des propriétés de symétrie de $H_C$ nous déduisons les règles suivantes :

- les états issus d'une même configuration (ou de configurations de même parité) ne peuvent être couplés que par la partie paire de $H_C$ ;
- l'hamiltonien $H_C$ n'agissant pas sur le spin, il ne pourra coupler que des états de même spin ;
- l'opérateur $H_C$ ne peut coupler que des états de même symétrie.

Les éléments de matrice de $H_C$ sont calculés sur des fonctions de base qui se transforment comme les représentations du groupe de symétrie ponctuel du site de l'impureté. Avec le formalisme de Racah /29/ ou de Judd /30/, nous pouvons écrire dans le cas d'une configuration $\ell^n$ :

$$\langle (SL)\, Sh\theta \left| \sum_i (C_q^{(k)})_i \right| (S'L')S'h'\theta' \rangle = \delta(S,S')\ \delta(h,h')\ \delta(\theta,\theta')$$

$$\times \sum_{M_L, M_{L'}} (LM_L \,|L, h\theta)(L', h\theta \,|\, L'M_{L'})(-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_{L'} \end{pmatrix} \langle SL \| C^{(k)} \| SL' \rangle$$

avec : $\langle SL \| C^{(k)} \| SL' \rangle = (-1)^{\ell} (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle SL \| U^{(k)} \| SL' \rangle$ ,

S représente le spin total,

L représente le moment orbital total,

$M_L$ représente la composante $M_L$ de L,

hθ représente la composante θ de la représentation h du groupe de symétrie,

$(LM_L \,|L, h\theta)$ représente le coefficient de la projection de la composante $M_L$ de L dans $\mathfrak{R}_3$ sur la composante θ de h dans le groupe ponctuel,

$\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ est un 3j dont la phase et l'amplitude sont définies par Rotenberg et al. /43/;

$\langle SL \| U^{(k)} \| SL' \rangle$ est l'élément réduit de l'opérateur tensoriel irréductible $U^{(k)}$ de Racah /29/.

Les éléments réduits des $U^{(k)}$ ont été tabulés par Nielson et Koster /31/ pour les configurations $p^n$, $d^n$ et $f^n$.

III - 2 - c : Cas des ions $d^5$ en symétrie cubique

Pour les symétries cubiques (Td, O ou Oh), la décomposition des moments orbitaux L en représentation du groupe de symétrie ponctuel est donnée dans l'annexe I. Cette décomposition est faite dans le système d'axes passant par les arêtes du cube et dans la phase de Griffith /27/.

Compte tenu de ces résultats, pour des ions $d^n$ en symétrie Td, l'hamiltonien $H_C$ s'écrit :

$$H_C = H_C \text{ (pair)} + H_C \text{ (impair)}$$

avec $$H_C \text{ (pair)} = e B_4^0 \left[ D_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (D_4^4 + D_{-4}^4) \right]$$

et $$H_C \text{ (impair)} = e B_3^2 \left[ D_2^3 - D_{-1}^3 \right]$$

Comme il n'existe pas de centre de symétrie dans Td, nous obtenons une partie paire et une impaire dans $H_C$. Seule la partie paire ($H_C$ (pair) ) intervient à l'intérieur de la configuration $d^n$.

Donc, dans ce cas, $H_C$ ne dépendra que du paramètre $e B_4^0 \langle r^4 \rangle$. Il est d'usage d'utiliser pour les électrons d en symétrie cubique le paramètre D·q défini par :

$$D = \frac{5}{2} e B_4^0 \quad \text{et} \quad q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle \quad \text{soit} \quad D \cdot q = \frac{e B_4^0 \langle r^4 \rangle}{21}$$

Ce choix est tel que la levée de dégénérescence d'un électron d en champ cubique est de 10 D·q .

En utilisant les coefficients U de Buch /44/, comme montré dans l'annexe II, nous pouvons calculer les éléments de matrice de $H_C$ pour une configuration $d^n$ :

$$\langle (SL)\, Sh\theta \,|H_C|\, (S'L')\, S'h'\theta' \rangle = \delta(S, S')\,\delta(h, h')\,\delta(\theta, \theta')$$
$$\times \frac{6\sqrt{30}}{\sqrt{\lambda_h}} \quad U\begin{Bmatrix} h & h' & A_1 \\ L & L' & 4 \end{Bmatrix} \langle SL \| U^4 \| SL' \rangle . D.\, q$$

où le coefficient U est défini dans l'annexe II ;

$\lambda_h$ est la dimension de la représentation h du groupe Td ;

$\langle SL \| U^4 \| SL' \rangle$ est l'élément réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unitaire de rang 4 de Racah /29/ (tabulé dans /31/).

Considérons maintenant le cas de l'ion $Mn^{2+}$ (configuration $d^5$). La table I donne la décomposition en symétrie cubique de cette configuration. Pour le calcul des éléments de matrice, nous utilisons la formule ci-dessus en tenant compte des propriétés de $H_C$ (voir paragraphe III-2-b), et des propriétés des couches à demi-pleines. En effet, pour une couche électronique à demi-pleine, un opérateur monoélectronique pair est non diagonal dans la séniorité /35/. Par conséquent les éléments de matrice de $H_C$ sont nuls entre des états de même séniorité.

Ainsi, pour la configuration $d^n$, les seuls niveaux qui ne sont pas influencés par $H_C$ sont les suivants :

$$({}^6_5S)\ {}^6A_1\ ,\ ({}^4_5G)\ {}^4A_1\ ,\ ({}^4_3F)\ {}^4A_2\ ,\ ({}^4_5G)\ {}^4E \text{ et } ({}^4_5D)\ {}^4E.$$

Les énergies des autres niveaux seront obtenues en diagonalisant des matrices dont les dimensions sont données dans la table suivante :

| symétrie des niveaux | $^2A_1$ | $^2A_2$ | $^2E$ | $^2T_1$ | $^2T_2$ | $^4T_1$ | $^4T_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dimension de la matrice $H_C$ | 4 | 3 | 7 | 8 | 10 | 3 | 3 |

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux niveaux suivants :

- le $^6A_1$, issu du seul terme spectroscopique $^6_5S$, qui est le niveau fondamental ;

- le niveau $^4T_1$ le plus bas en énergie ; il provient de la diagonalisation d'une matrice 3 x 3. Les 3 niveaux $^4T_1$ sont de la forme :

$$|^4T_{1i}> = \alpha_i |(^4_3P)\ ^4T_1> + \beta_i\ |(^4_3F)\ ^4T_1> + \gamma_i |(^4_5G)\ ^4T_1>$$

i = 1, 2 ou 3 sert à distinguer les 3 niveaux $^4T_1$ ;

- le niveau $^4T_2$ le plus bas en énergie ; il provient de la diagonalisation de la matrice 3 x 3 des $^4T_2$. Comme pour les $^4T_1$, nous avons :

$$|^4T_{2i}> = \alpha'_i |(^4_5D)\ ^4T_2> + \beta'_i\ |(^4_3F)\ ^4T_2> + \gamma'_i |(^4_5G)\ ^4T_2>$$

- le niveau $^4E$ issu du seul terme spectroscopique $^4_5G$. Comme ce niveau n'est pas mélangé avec l'autre $^4E$, son énergie sera celle du terme spectroscopique $^4_5G$. Or, le niveau $(^4_5G)\ ^4A_1$ a aussi la même énergie. Dans ce chapitre au paragraphe 2-e, nous montrons comment lever cette dégénérescence entre le $(^4_5G)\ ^4E$ et le $(^4_5G)\ ^4A_1$.

Il est important de noter que les propriétés des couches à demi-pleines impliquent que tout opérateur monoélectronique à l'intérieur de ce niveau $^4E$ sera nul dans notre modèle.

III - 2 - d : Valeurs des paramètres B, C et D.q pour l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS

Considérons tout d'abord l'ion $Mn^{2+}$ isolé. Il est représenté sur la figure 31 les niveaux d'énergie de cet ion d'après Moore /34/. A partir de ces résultats, plusieurs auteurs ont essayé de déterminer les valeurs des paramètres B et C de Racah. Entre autres :

- Tanabe et Sugano /45/ donnent : B = 860 $cm^{-1}$ et C = 3 853 $cm^{-1}$ ;
- Griffith /27/ donne : B = 960 $cm^{-1}$ et C = 3 325 $cm^{-1}$.

Si nous citons d'autres auteurs, nous aurons des résultats assez différents. Ceci est dû au fait que le modèle du champ central est approximatif, il ne permet pas de faire coïncider exactement toutes les énergies théoriques avec les énergies expérimentales.

Le fait de placer l'ion dans un environnement cristallin va réduire de façon notable les paramètres de l'ion libre. Les valeurs des paramètres que nous utilisons sont :

| | B (en $cm^{-1}$) | C (en $cm^{-1}$) | D · q (en $cm^{-1}$) | Valeurs définies par : |
|---|---|---|---|---|
| ZnSe : $Mn^{2+}$ | 740 | 2 740 | - 405 | Langer et Richter /25/ |
| ZnS : $Mn^{2+}$ | 730 | 2 880 | - 420 | Parrot et Blanchard /19/ |

La table II donne les énergies et les valeurs propres des niveaux théoriques de toute la configuration $d^5$ pour ZnSe : $Mn^{2+}$ (table II-a) et ZnS : $Mn^{2+}$ (table II-b).

III - 2 - e : Levée de dégénérescence entre les niveaux $^4E$ et $^4A_1$

Nous avons vu que dans un modèle purement ionique les niveaux $^4E$ ($^4_5G$) et $^4A_1$ ($^4_5G$) sont dégénérés. En utilisant les arguments de Koide et Pryce /40/, Parrot et Blanchard /19/ ont montré que l'on pouvait lever cette dégénérescence.

La figure 32 représente le comportement de ces deux niveaux en fonction du paramètre $\epsilon = 1 - k^2$ qui représente la covalence. Nous remarquons que pour une covalence assez faible ($\epsilon = 0,1$) nous avons déjà une séparation entre le $^4E$ et le $^4A_1$ de 727 $cm^{-1}$. De plus, le mélange provoqué par ce modèle entre les deux $^4E$ ($^4E$ du $^4_5G$ et $^4E$ du $^4_5D$) est négligeable.

III - 3 L'INTERACTION SPIN-ORBITE

L'interaction spin-orbite est une interaction relativiste qui joue un rôle très important dans la spectroscopie des ions de transition.

Nous avons négligé l'interaction spin-spin, car elle est d'un ordre de grandeur inférieur à l'interaction spin-orbite.

III - 3 - a : Généralités

Dans l'approximation du champ central $U(r_i)$, l'hamiltonien de l'interaction spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{n} \zeta_i \, s_i \cdot \ell_i$$

avec : $$\zeta_i = \int_0^{\infty} |R_i|^2 \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{d U(r_i)}{d r_i} r_i^2 \, d r_i$$

où i est sommé sur tous les électrons de la configuration,

$\zeta_i$ représente la constante de couplage spin-orbite,

m est la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière.

La table suivante donne la valeur de la constante de couplage spin-orbite calculée par Blume et Watson /46/ pour le manganèse et les ligandes de nos cristaux :

| ion | $Mn^{2+}$ $(3d^5)$ | Se $(4p^4)$ | S $(3p^4)$ |
|---|---|---|---|
| $\zeta$ (en $cm^{-1}$) | 333 | 1 650 | 363 |

Nous avons utilisé pour nos calculs la valeur de 300 $cm^{-1}$ pour la constante de spin-orbite de $Mn^{2+}$, car cette constante peut être réduite par covalence.

Pour le calcul des éléments de matrice de $H_{SO}$, nous devons tenir compte des propriétés de symétrie. La partie orbitale de $H_{SO}$ se transforme comme un opérateur de rang 1 ; elle est donc de symétrie $T_1$. La partie de spin est aussi de rang 1. Nous avons :

$$\langle (SL)\, Sh | H_{SO} | (S'L')\, S'h' \rangle \neq 0 \quad \text{si} \begin{cases} |S - S'| \leq 1 \\ |L - L'| \leq 1 \\ h \otimes h' \in T_1 \end{cases}$$

Dans le groupe double $Td^*$, avec le formalisme de Griffith /28/, les éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle ShJt\tau | H_{SO} | S'h'J't'\tau' \rangle = \delta(t, t')\,\delta(\tau, \tau')\,\Omega_{JJ'} \begin{pmatrix} S & S' & T \\ h' & h & t \end{pmatrix} \langle Sh \| H_{SO} \| S'h' \rangle$$

Dans cette expression :

S est le spin électronique total,

h est la représentation dans le groupe Td du moment électronique total,

t est la représentation dans le groupe double $Td^*$ du moment total qui est la somme du moment de spin et du moment électronique,

$\tau$ est une des composantes de t,

J sert à distinguer les représentations de même t,

$\Omega$ est un coefficient numérique défini par Griffith /28/ qui ne dépend que de la symétrie des fonctions d'ondes. Les différentes valeurs des $\Omega$ pour le groupe double $Td^*$ sont tabulées dans Griffith /28/.

L'ordre de grandeur de $H_{SO}$ étant inférieur à celui de $H_C$, nous traitons $H_{SO}$ comme une perturbation de $H_0 + H_1 + H_C$. Au premier ordre de perturbation de l'interaction spin-orbite, nous avons :

$$\langle ShJt\tau | H^1_{SO} | S\,h\,J\,t\tau \rangle = \Omega_{JJ'} \begin{pmatrix} S & S & T \\ h & h & t \end{pmatrix} \langle Sh \| H_{SO} \| S\,h \rangle .$$

Le second ordre de perturbation a été étendu à toute la configuration $3d^5$ qui compte 43 niveaux en symétrie cubique. Au second ordre de perturbation de l'interaction spin-orbite, nous avons :

$$\langle ShJt\tau | H^2_{SO} | ShJ't\tau \rangle =$$

$$\sum_{S'h'J''i} \frac{\langle ShJt\tau | H_{SO} | (S'h')_i\, J''t\tau \rangle \langle (S'h')_i\, J''t\tau | H_{SO} | ShJ't\tau \rangle}{W(Sh) - W\left[(S'h')_i\right]}$$

$$= \sum_{S'h'} \left\{ \begin{matrix} S'h' \\ \end{matrix} \right\}_{Sh} \times \sum_{J''} \Omega_{JJ''} \begin{pmatrix} S & S' & T \\ h' & h & t \end{pmatrix} \Omega_{J''J'} \begin{pmatrix} S' & S & T \\ h & h' & t \end{pmatrix}$$

avec $$\left\{ \begin{matrix} S'h' \\ \end{matrix} \right\}_{Sh} = \sum_i \frac{\langle Sh \| H_{SO} \| (S'h')_i \rangle \langle (S'h')_i \| H_{SO} \| Sh \rangle}{W(Sh) - W\left[(S'h')_i\right]}$$

où i sert à différencier les niveaux de même symétrie S'h'.

Pour vérifier la validité du calcul de perturbation, nous avons diagonalisé l'hamiltonien total $H_0 + H_1 + H_C + H_{SO}$ qui se décompose en 3 sous-matrices : une pour les niveaux de symétrie $\Gamma_6$ de dimension 20 x 20, une pour les niveaux de symétrie $\Gamma_7$ de dimension 22 x 22 et une pour les niveaux de symétrie $\Gamma_8$ de dimension 42 x 42.

III - 3 - b : calcul des éléments réduits

Griffith /28/ a élaboré une méthode pour calculer les éléments réduits de $H_{SO}$ dans le formalisme du champ fort, alors que nous travaillons dans un modèle de champ faible.

Nous avons utilisé les propriétés des U définis par Buch /44/ pour relier l'élément réduit de $H_{SO}$ soit aux $V^{11}$ de Racah /29/ soit aux $W^{11}$ de Judd /30/. Cette méthode de calcul a été élaborée dans l'annexe II. Nous avons pour une configuration $t^n$ :

$$\langle (SL)\,Sh \| H_{SO} \| (S'L')\,S'h' \rangle = - \xi_t \sqrt{t(t+1)(2t+1)}\; U \begin{Bmatrix} h & h' & T_1 \\ L & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle SL \| V^{11} \| S'L' \rangle$$

Les U sont donnés dans l'annexe II et les $V^{11}$ ont été tabulés par Nielson et Koster /31/.

III - 3 - c : Structure du niveau $^6A_1$

Toutes les transitions optiques s'effectuant à partir du niveau $(^6_5S)\,^6A_1$ il est important de connaître la structure de ce niveau.

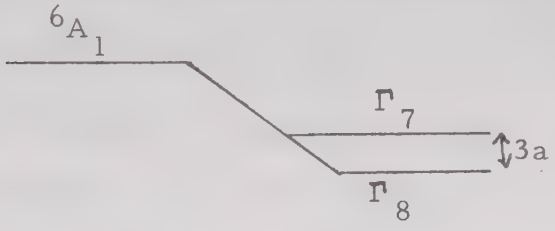
En symétrie cubique, la partie de spin se décompose en deux :

$$\mathcal{D}_{5/2} \longrightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$$

Cette partie ne peut se coupler par l'interaction spin-orbite avec la partie orbitale, car cette dernière est nulle. $H_{SO}$ ne peut donc pas lever la dégénérescence entre les niveaux $\Gamma_7$ et $\Gamma_8$ au premier ordre de perturbation. Ce n'est seulement qu'au 4e ordre que cette dégénérescence peut être levée.

Expérimentalement, Schneider et al. /47/ trouvent par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) le niveau $\Gamma_8$ au dessous du niveau $\Gamma_7$. La séparation notée 3a est de $5,91 \times 10^{-3}$ $cm^{-1}$ pour ZnSe: $Mn^{2+}$ et de $2,36 \times 10^{-3}$ $cm^{-1}$ pour ZnS : $Mn^{2+}$.

Nous avons la disposition des niveaux suivante :




III - 3 - d : Structure du niveau $^4E$

Le niveau $^4E$ qui nous intéresse est celui de plus basse énergie, c'est-à-dire celui issu du terme spectroscopique $^4_5G$.

Dans le groupe double $Td^*$, la partie de spin se transforme comme la représentation $\Gamma_8$. $H_{SO}$ va coupler la partie de spin avec la partie orbitale :

$$^4E \longrightarrow \Gamma_8 \otimes E = \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$$

Cette dégénérescence introduite par l'interaction spin-orbite ne peut être levée au premier ordre car $E \otimes E$ ne contient par $T_1$ (les coefficients $\Omega$ sont donc nuls).

Au deuxième ordre de perturbation, avec les notations du paragraphe III-3-a, nous avons :

$$\langle \Gamma_6 | H_{SO}^2 | \Gamma_6 \rangle = \frac{1}{12}\{^2T_1\} - \frac{1}{120}\{^4T_1\} + \frac{3}{40}\{^4T_2\}$$

$$\langle \Gamma_7 | H_{SO}^2 | \Gamma_7 \rangle = -\frac{1}{12}\{^2T_2\} - \frac{3}{40}\{^4T_1\} + \frac{1}{120}\{^4T_2\}$$

$$\langle \Gamma_8 | H_{SO}^2 | \Gamma_8 \rangle = \frac{1}{24}\{^2T_1\} - \frac{1}{24}\{^2T_2\} - \frac{1}{24}\{^4T_1\} + \frac{1}{24}\{^4T_2\}$$

Ces seules considérations de symétrie font apparaître une équidistance du niveau $\Gamma_8$ par rapport aux niveaux $\Gamma_6$ et $\Gamma_7$ :

$$\Delta = W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8) = W(\Gamma_8) - W(\Gamma_7) =$$
$$\frac{1}{24}\left\{^2T_1\right\} + \frac{1}{24}\left\{^2T_2\right\} + \frac{1}{30}\left\{^4T_1\right\} + \frac{1}{30}\left\{^4T_2\right\}$$

Pour $ZnSe:Mn^{2+}$ et $ZnS:Mn^{2+}$, les éléments réduits calculés sont donnés dans la table III. Les résultats de l'interaction spin-orbite traitée comme une perturbation limitée au second ordre sont donnés dans la table IV.

Ces valeurs sont à comparer avec celles obtenues en diagonalisant l'hamiltonien total $H_0 + H_1 + H_C + H_{SO}$. Nous remarquons que l'effet de $H_{SO}$ sur les niveaux $\Gamma_6$ et $\Gamma_7$ est bien rendu par une perturbation limitée au second ordre seulement.

L'écart entre les valeurs obtenues en perturbation et par diagonalisation pour le niveau $\Gamma_8$ (environ 5,5 $cm^{-1}$) est à discuter. Ceci est essentiellement dû au fait que la diagonalisation prend en compte des termes croisés entre les niveaux $\Gamma_8$ du $^4A_1$ et du $^4E$ qui interviennent notablement car ces niveaux $^4A_1$ et $^4E$ sont dégénérés en énergie. Si nous utilisons le fait que ces niveaux sont non-dégénérés (paragraphe III-2-e) la diagonalisation va tendre vers la valeur obtenue par perturbation au second ordre.

L'écart $\Delta$ entre le niveau $\Gamma_8$ et le niveau $\Gamma_6$ ou $\Gamma_7$ est, pour les valeurs des paramètres B, C et Dq données dans le paragraphe III-2-d avec $\zeta_{3d^5} = 300\ cm^{-1}$, de 4,6 $cm^{-1}$ pour $ZnSe:Mn^{2+}$ et de 4,4 $cm^{-1}$ pour $ZnS:Mn^{2+}$

III - 3 - e : Structure des niveaux $^4T_1$

Nous avons vu dans le paragraphe III-2-c que les niveaux $^4T_1$ étaient issus de 3 termes spectrosocpiques. La table II donne la valeur des coefficients de mélange $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ définis dans le paragraphe III-2-c pour $ZnSe:Mn^{2+}$ et $ZnS:Mn^{2+}$.

La partie de spin $\mathcal{D}_{3/2}$ se transforme comme une représentation $\Gamma_8$ dans $Td^*$. Lorsque nous la couplons avec la partie orbitale par l'interaction spin-orbite, nous obtenons la décomposition suivante :

$$^4T_1 \longrightarrow \Gamma_8 \otimes T_1 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

Au premier ordre de la perturbation $H_{SO}$, dans le formalisme de Griffith nous obtenons :

$$\langle \Gamma_6 | H^1_{SO} | \Gamma_6 \rangle = \frac{\sqrt{5}}{6\sqrt{2}} R$$

$$\langle \Gamma_7 | H^1_{SO} | \Gamma_7 \rangle = -\frac{1}{2\sqrt{10}} R$$

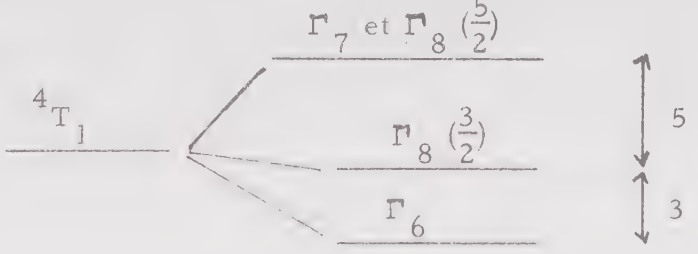
$$\langle \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) | H^1_{SO} | \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) \rangle = \frac{1}{3\sqrt{10}} R$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{5}{2}) | H^1_{SO} | \Gamma_8(\tfrac{5}{2}) \rangle = -\frac{1}{2\sqrt{10}} R$$

avec $R = \langle ^4T_1 \| H_{SO} \| ^4T_1 \rangle = -5\sqrt{2}\ \beta\gamma\ \zeta = -3\sqrt{10}\ \lambda$

où $\beta$ et $\gamma$ sont les coefficients de mélange des niveaux $^4T_1$ issus des différents termes spectrosocpiques définis dans le paragraphe III-2-c et donnés dans la table II. $\lambda$ est le paramètre de l'hamiltonien éffectif $H_{so} = \lambda\, L.S$ .

A partir de considérations de symétrie nous pouvons prévoir la disposition suivante :




Au second ordre de perturbation de $H_{SO}$ avec les notations du paragraphe III-3-a, nous pouvons écrire :

$$\langle \Gamma_6 | H^2_{SO} | \Gamma_6 \rangle = -\frac{1}{6}\{^2A_1\} - \frac{1}{36}\{^2T_1\} - \frac{1}{120}\{^4E\} + \frac{5}{72}\{^4T_1\} - \frac{1}{120}\{^4T_2\}$$

$$\langle \Gamma_7 | H^2_{SO} | \Gamma_7 \rangle = -\frac{1}{12}\{^2T_2\} - \frac{3}{40}\{^4E\} + \frac{1}{40}\{^4T_1\} - \frac{1}{120}\{^4T_2\} + \frac{1}{18}\{^6A_1\}$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) | H^2_{SO} | \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) \rangle = \frac{1}{120}\{^2E\} - \frac{5}{72}\{^2T_1\} + \frac{1}{120}\{^2T_2\} - \frac{1}{12}\{^4A_1\} - \frac{2}{75}\{^4E\} + \frac{1}{90}\{^4T_1\} - \frac{2}{75}\{^4T_2\}$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{5}{2})|H_{SO}^2|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})\rangle = \frac{3}{40}\{^2E\} + \frac{1}{30}\{^2T_2\} - \frac{3}{200}\{^4E\} + \frac{1}{40}\{^4T_1\} - \frac{29}{600}\{^4T_2\} + \frac{1}{18}\{^6A_1\}$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{3}{2})|H_{SO}^2|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})\rangle = \langle \Gamma_8(\tfrac{5}{2})|H_{SO}^2|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})\rangle = \frac{1}{40}\{^2E\} - \frac{1}{60}\{^2T_2\} + \frac{1}{50}\{^4E\} - \frac{1}{75}\{^4T_2\}$$

Un terme croisé existe entre les deux niveaux $\Gamma_8$ au second ordre de $H_{SO}$.

La table III donne la valeur des éléments réduits de l'interaction spin-orbite pour ZnSe:$Mn^{2+}$ et ZnS:$Mn^{2+}$ avec les paramètres définis dans le paragraphe III-2-d, avec $\zeta_{3d^5} = 300\ cm^{-1}$ : R=-162cm$^{-1}$ ($\lambda$=17,1 cm$^{-1}$) pour ZnSe et R=-168 cm$^{-1}$ ($\lambda$=17,7 cm$^{-1}$) pour ZnS.

Le résultat total du calcul de $H_{SO}$ par la méthode de perturbation limitée au second ordre est présenté dans la table IV. Nous avons aussi placé dans cette table les résultats obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien total $H = H_0 + H_1 + H_C + H_{SO}$. Nous observons que les résultats obtenus par la méthode des perturbations sont en excellent accord avec ceux obtenus par diagonalisation.

III - 3 - f : Structure des niveaux $^4T_2$

Dans le cas d'un niveau $^4T_2$, l'interaction spin-orbite va coupler la partie orbitale $T_2$ avec la partie de spin $\mathcal{D}_{3/2}$ qui se transforme comme la représentation $\Gamma_8$. Nous avons :

$$^4T_2 \longrightarrow \Gamma_8 \otimes T_2 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\,\Gamma_8$$

Avec le formalisme de Griffith décrit dans le paragraphe III-3-a, nous obtenons au premier ordre de perturbation :

$$\langle \Gamma_6|H_{SO}^1|\Gamma_6\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{10}}\ R'$$

$$\langle \Gamma_7|H_{SO}^1|\Gamma_7\rangle = \frac{\sqrt{5}}{6\sqrt{2}}\ R'$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{3}{2})|H_{SO}^1|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})\rangle = \frac{1}{3\sqrt{10}}\ R'$$

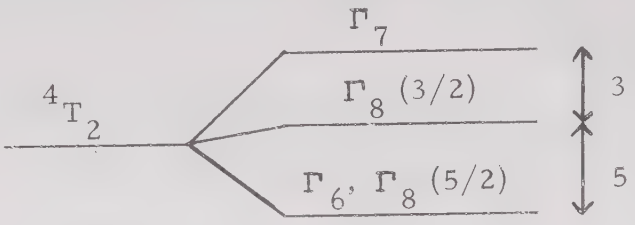
$$\langle \Gamma_8(\tfrac{5}{2})|H_{SO}^1|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{10}}\ R'$$

avec: $R' = \langle {}^4T_2 \| H_{SO} \| {}^4T_2 \rangle = 2\sqrt{6}\,\beta_1' \left(\frac{3\sqrt{15}}{\sqrt{14}}\,\gamma' - \frac{4\sqrt{10}}{\sqrt{7}}\,\alpha'\right) = -3\sqrt{10}\,\lambda$

où $\alpha'$, $\beta'$ et $\gamma'$ sont les coefficients de mélange des ${}^4T_2$ issus des différents termes spectroscopiques définis dans le paragraphe III-2-c et tabulés dans la table II. $\lambda$ est le paramètre de l'hamiltonien éffectif $H_{so} = \lambda L.S$ .

R' dépend de la différence de deux termes, il peut donc être notablement influencé par une faible modification des coefficients de mélange.

Le premier ordre de perturbation nous donne la disposition suivante :




La dégénérescence entre les niveaux $\Gamma_6$ et $\Gamma_8(\frac{5}{2})$ ne peut donc être levée au premier ordre de perturbation.

Au second ordre de perturbation, nous obtenons :

$$\langle \Gamma_6 | H_{SO}^2 | \Gamma_6 \rangle = \frac{1}{12}\left\{{}^2T_1\right\} + \frac{3}{40}\left\{{}^4E\right\} - \frac{1}{120}\left\{{}^4T_1\right\} + \frac{1}{40}\left\{{}^4T_2\right\}$$

$$\langle \Gamma_7 | H_{SO}^2 | \Gamma_7 \rangle = \frac{1}{6}\left\{{}^2A_2\right\} - \frac{1}{36}\left\{{}^2T_2\right\} + \frac{1}{120}\left\{{}^4E\right\} - \frac{1}{120}\left\{{}^4T_1\right\} + \frac{5}{72}\left\{{}^4T_2\right\}$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) | H_{SO}^2 | \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) \rangle = -\frac{1}{120}\left\{{}^2E\right\} + \frac{1}{120}\left\{{}^2T_1\right\} - \frac{5}{72}\left\{{}^2T_2\right\} - \frac{1}{12}\left\{{}^4A_2\right\} + \frac{2}{75}\left\{{}^4E\right\} - \frac{2}{75}\left\{{}^4T_1\right\} + \frac{1}{90}\left\{{}^4T_2\right\}$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{5}{2}) | H_{SO}^2 | \Gamma_8(\tfrac{5}{2}) \rangle = -\frac{3}{40}\left\{{}^2E\right\} + \frac{1}{30}\left\{{}^2T_1\right\} + \frac{3}{200}\left\{{}^4E\right\} - \frac{29}{600}\left\{{}^4T_1\right\} + \frac{1}{40}\left\{{}^4T_2\right\}$$

$$\langle \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) | H_{SO}^2 | \Gamma_8(\tfrac{5}{2}) \rangle = \langle \Gamma_8(\tfrac{5}{2}) | H_{SO}^2 | \Gamma_8(\tfrac{3}{2}) \rangle = -\frac{1}{40}\left\{{}^2E\right\} - \frac{1}{60}\left\{{}^2T_1\right\} - \frac{1}{50}\left\{{}^4E\right\} - \frac{1}{75}\left\{{}^4T_1\right\}$$

Les valeurs des éléments réduits sont données dans la table III pour $ZnSe:Mn^{2+}$ et $ZnS:Mn^{2+}$ . Au premier ordre de perturbation nous

obtenons : $R' = 296\ cm^{-1}$ ($\lambda = -31,2\ cm^{-1}$) pour ZnSe et $R' = 300\ cm^{-1}$ ($\lambda = -31,6\ cm^{-1}$) pour ZnS . Le résultat du calcul de l'interaction spin-orbite par la méthode de perturbation est donné dans la table IV où il est comparé à celui obtenu en diagonalisant l'hamiltonien total $H_0 + H_1 + H_C + H_{SO}$. Nous observons encore pour le niveau $^4T_2$ le très bon accord entre les deux méthodes, ce qui justifie le choix de traiter l'interaction spin-orbite par la méthode de perturbation limitée au second ordre.

## III - 4 EFFET DES CONTRAINTES UNIAXIALES

### III - 4 - a : Généralités

L'annexe III présente comment passer des contraintes uniaxiales aux déformations de symétrie dans un cristal cubique.

L'hamiltonien $H_S$ de couplage aux déformations de symétrie s'écrit :

$$H_S = \sum_{\Gamma, M_\Gamma} \Delta H_{M_\Gamma}(\Gamma)$$

avec : $\Delta H_{M_\Gamma}(\Gamma) = \sigma_{M_\Gamma}(\Gamma)\ e_{M_\Gamma}(\Gamma)$

où $e_{M_\Gamma}(\Gamma)$ représente l'amplitude de la déformation de symétrie $\Gamma$ et de composante $M_\Gamma$ définie dans l'annexe III, et $\sigma_{M_\Gamma}(\Gamma)$ est un opérateur purement orbital qui se transforme comme la composante $M_\Gamma$ de la représentation $\Gamma$.

La symétrie nous donne des relations entre les composantes de l'opérateur $\sigma_{M_\Gamma}(\Gamma)$. Nous pouvons écrire dans le formalisme de Griffith /28/ :

$$\langle h\theta | \sigma(\Gamma) | h'\theta' \rangle = V \begin{pmatrix} h & h' & \Gamma \\ \theta & \theta' & M_\Gamma \end{pmatrix} \langle h \| \sigma(\Gamma) \| h' \rangle$$

le coefficient $V \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix}$ ne dépend que de la symétrie, il a été défini et tabulé par Griffith /28/ ; l'élément réduit $\langle h \| \sigma(\Gamma) \| h' \rangle$ ne dépend pas des composantes de l'opérateur et des fonctions d'onde.

Dans le cas où h = h', la symétrie $\Gamma$ doit exister dans le carré symétrique $\left[h^2\right]$. Il est possible de relier l'opérateur $\sigma(\Gamma)$ au modèle paramétrique lié au champ du cristal du paragraphe III-2-b. Nous avons alors :

$$\sigma_{M_\Gamma}(\Gamma) = e\,\Delta V_{M_\Gamma}(\Gamma)$$

où $\Delta V_{M_\Gamma}(\Gamma)$ est la variation du potentiel électrique pour une déformation unitaire $e_{M_\Gamma}(\Gamma)$ du cristal.

Il est possible de relier l'élément réduit au sens de Griffith, à celui de Ham V' /48/ pour le couplage aux déformations statiques. Nous obtenons :

$$\langle Sh \| \sigma(\Gamma) \| S'h \rangle = \mathcal{C}_{h\Gamma}\, V'_\Gamma(h)$$

| h | E | $T_1$ ou $T_2$ |
|---|---|---|
| $\mathcal{C}_{hE}$ | 2 | $\sqrt{3}$ |
| $\mathcal{C}_{hT_2}$ | - | $\sqrt{6}$ |

Dans un cristal cubique, les contraintes uniaxiales ne peuvent engendrer que des déformations de symétrie $A_1$, E et $T_2$

L'annexe III montre comment passer des contraintes uniaxiales $\vec{P}$ aux déformations de symétrie $e_{M_\Gamma}(\Gamma)$.

Cette annexe donne aussi les relations entre les déformations de symétrie et les modes normaux de vibration du complexe $MX_4$ dans l'approximation moléculaire (l'impureté entourée de ses premiers voisins).

L'effet de l'hamiltonien $H_S$ des contraintes uniaxiales étant du même ordre de grandeur que $H_{SO}$, nous traitons ces deux hamiltoniens ensemble comme une perturbation de $H_0 + H_1 + H_C$. De plus, dans le cas de $H_S$, nous ne considérons que les termes linéaires en déformation et nous négligerons les effets entre les différents niveaux.

Comme les déformations de symétrie $A_1$ déplacent en bloc toute la structure de chaque niveau, nous ne considérerons dans la suite que les

couplages aux déformations de symétrie E ou $T_2$.

Tous les éléments de matrice sont calculés dans le groupe double $Td^*$ sur le schéma $|\,ShJt\tau>$ qui est adapté au couplage spin-orbite. En utilisant les coefficients de changement de bases $(ShJt\tau\,|\,ShM\theta)$ (qui sont tabulés dans la table A20 de Griffith /27/), nous pouvons écrire :

$$<ShJt\tau\,|\,\mathcal{O}_{M_\Gamma}(\Gamma)\,|\,S'h'J't'\tau'> = <ShJt\tau|M_{M_\Gamma}(\Gamma)\,|\,S'h'J't'\tau'> \times <Sh\|\mathcal{O}(\Gamma)\|\,Sh'>$$

avec : $<ShJt\tau\,|\,M_{M_\Gamma}(\Gamma)\,|\,Sh'J't'\tau'> =$

$$\delta(S,S') \sum_{M\theta\theta'} \left[-1\right]^{h+\theta} V\begin{pmatrix} h & h' & \Gamma \\ -\theta & \theta' & M_\Gamma \end{pmatrix} (ShJt\tau\,|\,ShM\theta)(Sh'M\theta\,|\,Sh'J't'\tau')$$

où le terme $\left[-1\right]^{h+\theta}$ est un coefficient de phase défini par Griffith /28/ pour les changements de bases complexes.

Au total, nous pouvons écrire l'hamiltonien de couplage aux déformations $H_S$ avec les matrices $M_{M_\Gamma}(\Gamma)$ :

$$<ShJt\tau|H_S|S'h'J't'\tau'> = \sum_\Gamma <Sh\|\mathcal{O}(\Gamma)\|\,Sh'> \times \sum_{M_\Gamma} e_{M_\Gamma}(\Gamma) <ShJt\tau\,|\,M_{M_\Gamma}(\Gamma)\,|\,S'h'J't'\tau'>$$

III - 4 - b : Effet des déformations sur un doublet orbital

Du point de vue symétrie, un niveau E ne peut être couplé qu'aux déformations de symétrie $A_1$ et E car le carré symétrique $\left[E^2\right]$ ne contient que les représentations $A_1$ et E.

Dans le cas du niveau $^4E$, avec les notations du paragraphe III-4-a, les matrices $M_{E_\theta}$ et $M_{E_\varepsilon}$ du couplage aux déformations de symétrie E sont données dans la table V. Il nous suffit donc de multiplier ces matrices respectivement par $e_{E_\theta} <{}^4E\|\mathcal{O}(E)\|{}^4E>$ et $e_{E_\varepsilon} <{}^4E\|\mathcal{O}(E)\|{}^4E>$ pour obtenir l'effet des déformations E. La figure 33 représente cet effet pour une déformation $e_{E_\theta}$ (ou $e_{E_\varepsilon}$) pure.

Compte tenu des propriétés du niveau $(^4_5G)\ ^4E$ (voir paragraphe III-2-c), l'élément réduit $\langle {}^4E \| \mathcal{O}(E) \| {}^4E \rangle$ est nul dans notre modèle paramétrique. Le mélange avec le $(^4_5D)\ ^4E$ obtenu dans le modèle covalent simplifié du paragraphe III-2-e ne peut levér cette interdiction car les deux niveaux ont la même séniorité. Cette interdiction ne pourra être levée que par l'admission des électrons des atomes voisins dans un modèle covalent, ou par l'admission des configurations excitées paires (la configuration $3d^4\ 4s$ ne ne trouve qu'à 45 000 $cm^{-1}$ au-dessus du niveau $^4_5G$ comme montré sur la figure 31).

En restant à l'intérieur de la configuration $3d^5$, les schémas de perturbation les plus simples pour considérer l'action d'une déformation de type E sur le niveau $^4E$ sont du troisième ordre, via les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ par l'interaction spin-orbite :

$$\sum_{\Gamma,\Gamma'} \frac{\langle {}^4E|H_{SO}|{}^4\Gamma\rangle\langle {}^4\Gamma|\Delta H(E)|{}^4\Gamma'\rangle\langle {}^4\Gamma'|H_{SO}|{}^4E\rangle}{\left[W\,(^4E) - W(^4\Gamma)\right]\left[W\,(^4E) - W\,(^4\Gamma')\right]}$$

où $^4\Gamma$ et $^4\Gamma'$ ne peuvent être que des niveaux $^4T_1$ ou $^4T_2$.

L'action d'un tel schéma est montré sur la figure 34 dans le cas où $^4\Gamma = {}^4\Gamma' = {}^4T_1$. Nous remarquons que le comportement est très différent de celui d'un opérateur $\mathcal{O}(E)$ agissant à l'intérieur d'un niveau $^4E$ (fig.33). Si nous considérons les autres cas ($^4\Gamma \neq {}^4T_1$ ou $^4\Gamma' \neq {}^4T_1$) nous obtenons encore des comportements différents.

C'est cette nullité à l'intérieur de la configuration $3d^5$ et le troisième ordre de perturbation du schéma ci-dessus qui a fait envisager à Parrot et Blanchard /19/ le couplage aux déformations de symétrie $T_2$. Cette représentation $T_2$ n'étant pas dans le carré symétrique $\left[E^2\right]$, un couplage aux déformations $T_2$ n'existe qu'au deuxième ordre de perturbation. La partie linéaire en déformation est :

$$\langle {}^4E|\Delta H'(T_2)|{}^4E\rangle =$$

$$\sum_{\Gamma} \frac{\langle {}^4E|H_{SO}|{}^4\Gamma\rangle\langle {}^4\Gamma|\Delta H(T_2)|{}^4E\rangle + \langle {}^4E|\Delta H(T_2)|{}^4\Gamma\rangle\langle {}^4\Gamma|H_{SO}|{}^4E\rangle}{W\,(^4E) - W\,(^4\Gamma)}$$

où $^4\Gamma$ est un niveau $^4T_1$ ou $^4T_2$.

Compte tenu des propriétés de symétrie des hamiltoniens $H_{SO}$ et $\Delta H(T_2)$, nous pouvons écrire

$$\langle {}^4EJ\tau|\Delta H'(T_2)|{}^4EJ'\tau'\rangle =$$

$$\left\{\sum_{M_\Gamma} e_{M_\Gamma}(T_2)\langle {}^4EJ\tau|M'_{M_\Gamma}(T_2)|{}^4EJ'\tau'\rangle\right\} \times \langle {}^4E\|\sigma'(T_2)\|{}^4E\rangle$$

où $\langle {}^4E\|\sigma'(T_2)\|{}^4E\rangle = \sum_i \frac{\langle {}^4E\|H_{SO}\|{}^4T_1(i)\rangle\langle {}^4T_1(i)\|\sigma(T_2)\|{}^4E\rangle}{W({}^4E) - W({}^4T_1(i))}$

$$- \sum_j \frac{\langle {}^4E\|H_{SO}\|{}^4T_2(j)\rangle\langle {}^4T_2(j)\|\sigma(T_2)\|{}^4E\rangle}{W({}^4E) - W({}^4T_2(j))}$$

et $M'_{M_\Gamma}(T_2)$ qui ne dépend que de la symétrie est défini comme suit :

$$\langle {}^4EJ\tau|M'_{M_\Gamma}(T_2)|{}^4EJ'\tau'\rangle = \sum_{J'',M'',\theta''} \left\{ \Omega_{JJ''} \begin{matrix} 3/2 & 3/2 & T_1 \\ E & T_1 & J'' \end{matrix} \right\} \langle {}^4T_1 J''\tau|{}^4T_1 M''\theta''\rangle$$

$$\times \sum_{M'\theta'} [-1]^{T_1+\theta''} V\begin{pmatrix} T_1 & E & T_2 \\ -\theta'' & \theta' & M_\Gamma \end{pmatrix} \langle {}^4EJ'\tau'|{}^4EM'\theta'\rangle$$

$$- \Omega_{JJ'} \begin{matrix} 3/2 & 3/2 & T_1 \\ E & T_1 & J' \end{matrix} \Big\} \langle {}^4T_1 M''\theta''|{}^4T_1 J'\tau'\rangle \sum_{M\theta} V\begin{pmatrix} E & T_1 & T_2 \\ \theta & \theta' & M_\Gamma \end{pmatrix} \langle {}^4EM\theta|{}^4EJ\tau\rangle \Big\}$$

La table VI donne ces matrices. Le comportement en symétrie étant le même via les niveaux $^4T_1$ ou $^4T_2$, nous avons pu définir l'élément réduit unique défini ci-dessus.

Dans ce schéma, contrairement au précédent, que le niveau intermédiaire $^4\Gamma$ soit un niveau $^4T_1$ ou $^4T_2$, nous obtenons le même type de comportement. La figure 35 représente l'action d'une déformation $T_2$ d'après le schéma ci-dessus. Nous remarquons que le comportement est assez différent de celui d'un opérateur E à l'intérieur du niveau $^4E$ (fig.33). Dans le cas d'un couplage à une déformation de symétrie E (fig.33), les niveaux $\Gamma_0$ et $\Gamma_-$ ont un comportement quadratique avec l'amplitude de la déformation comme dans le cas du couplage aux déformations $T_2$ (fig.35).

Mais pour le niveau $\Gamma_8$, dans le cas de couplage à une déformation de symétrie E (fig.33) nous avons un effet quadratique, alors que dans le cas du couplage aux déformation $T_2$ (fig.35) l'effet est linéaire.

III - 4 - c : Effet des déformations sur un triplet orbital

Pour une représentation $T_1$ ou $T_2$ nous avons :

$$\left[T_1^2\right] = \left[T_2^2\right] = A_1 + E + T_2$$

Nous en déduisons qu'un triplet orbital ne peut être couplé qu'aux déformations de symétrie $A_1$, E ou $T_2$.

Nous traitons les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ en même temps, car ils sont isomorphes en symétrie.

Les positions des niveaux de la structure fine, qui sont dues à l'action de $H_{SO}$ en l'absence de déformations, étant très différentes pour les $^4T_1$ et $^4T_2$, nous obtenons des effets sous déformations différents.

Considérons d'abord le couplage aux déformations de symétrie E. Pour les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$, avec les notations du paragraphe III-4-a, les matrices $M_{E\theta}$ et $M_{E\varepsilon}$ sont données dans la table VII.

Les figures 36 et 37 donnent l'effet d'une déformation $e_\theta$ sur les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ avec les valeurs de $H_{SO}$ obtenues pour ZnSe:$Mn^{2+}$ qui sont données dans la table IV. Le comportement est différent lorsque l'on change le signe de la déformation $e_\theta$.

Dans le cas d'un couplage aux déformations de symétrie $T_2$ pour un niveau $^4T_1$ et $^4T_2$, les matrices $M_{T_{20}}$, $M_{T_{21}}$ et $M_{T_{2-1}}$ définies dans le paragraphe III-4-a sont données dans la table VIII. Avec les valeurs de $H_{SO}$ obtenues pour ZnSe:$Mn^{2+}$ (table IV), l'effet des déformations $e_{T_{2x}}$ (ou $e_{T_{2y}}$ ou $e_{T_{2z}}$) sur les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ est présenté sur les figures 38 et 39. Nous remarquons que cet effet est symétrique. Il ne dépend pas du signe de $e_{T_2}$.

## III - 5 CALCUL DES FORCES D'OSCILLATEUR

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux il est souvent nécessaire de connaître en plus de la position théorique des raies de transitions optiques les amplitudes de ces raies les unes par rapport aux autres. Dans le cristal cubique ces amplitudes ne dépendent pas de l'orientation de la lumière par rapport au cristal, mais dans le cristal non cubique (déformé par des contraintes uniaxiales) les amplitudes des transitions optiques dépendent de l'orientation de la lumière par rapport aux axes du cristal.

### III- 5 - a : Généralités

Parmi les premiers travaux sur les forces d'oscillateur des transitions optiques dans les ions $d^n$, nous pouvons noter ceux de Van Vleck en 1937 /49/ où est discutée la nature des transitions électroniques. Il considère qu'elles peuvent être classées en trois catégories : dipolaires électriques, dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques.

Dans le cas des ions $d^n$ en symétrie tétraédrique, les transitions ont un caractère principalement dipolaire électrique.

L'opérateur de transition dipolaire électrique peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{M} \propto e\,(D^{(1)} \cdot \vec{k}^{(1)})$$

où $(D^{(1)} \cdot \vec{k}^{(1)}) = - D_1^{(1)} k_{-1}^{(1)} + D_0^{(1)} k_0^{(1)} - D_{-1}^{(1)} k_1^{(1)}$ est un produit scalaire,

avec : $D^{(1)} = r\, C^{(1)}$.

$\vec{k}$ représente le vecteur unitaire de la polarisation de la transition optique avec les règles suivantes :

$$k_0^{(1)} \equiv i\,\vec{z}$$

$$k_1^{(1)} \equiv -\frac{i}{\sqrt{2}}\,(\vec{x} + i\,\vec{y})$$

$$k_{-1}^{(1)} \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}\,(\vec{x} - i\,\vec{y})$$

$\mathcal{M}$ est un opérateur de rang 1 qui n'agit que sur le moment orbital. Il est donc de parité impaire, c'est-à-dire qu'il ne peut coupler que des états de parités différentes. Les états issus d'une même configuration étant de même parité (paire pour la configuration $d^5$) il nous faut faire intervenir les configurations excitées de parité différente. Dans le cas de l'ion $Mn^{2+}$ ($3d^5$), la première configuration excitée impaire est la $3d^4$ 4p qui se trouve à 115 000 $cm^{-1}$ au-dessus du niveau fondamental de la configuration $3d^5$ (figure 1).

Rohrlich /50/ a été l'un des premiers à utiliser le formalisme de Racah pour décrire ces interactions de configurations qui correspondent à la promotion d'un électron d'une couche incomplète vers une couche vide. Ce formalisme a été repris par Judd /51/ pour l'étude des forces d'oscillateur dans le cas des terres rares.

Le couplage avec les configurations de parité différente est réalisé soit par la partie impaire du champ créé par les voisins si la symétrie ponctuelle ne contient pas de centre d'inversion, soit par des déformations antisymétriques s'il existe un centre d'inversion. Liehr et Ballhausen /52/, ainsi que Griffith /53/ ont développé des formalismes adaptés au cas où le système physique présente un centre d'inversion.

Dans notre cas, le champ dû au cristal est de symétrie Td, il possède une composante impaire $H_C$ (impair) qui permet le couplage des configurations de parités différentes.

Pour lever cette interdiction de parité, il est possible de faire intervenir les électrons des voisins qui sont de parités différentes.

Nous avons vu que $\mathcal{M}$ est un opérateur purement orbital. La fonction d'onde de spin doit donc être la même sur les états entre lesquels s'effectue la transition optique. Or, pour les ions $d^5$, la fonction de spin de l'état fondamental $^6A_1$ ($S = \frac{5}{2}$) est toujours différente de celle des états excités ($S = 3/2$ ou $1/2$). Il est nécessaire de faire intervenir une interaction dépendant du spin pour lever cette interdiction de spin.

En résumé, un schéma qui rend compte des forces d'oscillateur doit faire intervenir une perturbation du troisième ordre. Ce schéma doit obligatoirement comporter les interactions suivantes :

- l'opérateur de transition dipolaire électrique $\mathcal{M}$,
- un opérateur impair, l'hamiltonien de champ impair $H_C$ (impair) dans notre cas, et
- un opérateur agissant sur le spin, l'hamiltonien de couplage spin-orbite $H_{SO}$ généralement.

Pour une transition donnée, il existe plusieurs schémas respectant ces conditions.

Les forces d'oscillateurs relatives, pour une transition entre un niveau initial I dont la dégénérescence n'est pas levée et un niveau final F, sont données par la formule :

$$\sigma\ (I \longrightarrow F) = \sum_i \sum_j \left| \sum_d A_{ij}^d \right|^2$$

où i représente les différentes composantes du niveau initial I,

j " " " " final J,

et d " la somme sur les différents schémas de perturbation dont les éléments de matrice sont les $A_{ij}^d$. C'est le carré des éléments de matrice $A_{ij}$ qui donne les forces d'oscillateur.

III - 5 - b : Symétrie de l'opérateur de transition dipolaire électrique

En symétrie cubique Td, l'opérateur de transition dipolaire électrique se transforme comme la représentation irréductible $T_2$ ($T_1$ en symétrie O) avec les règles suivantes :

| composante | $D_0^{(1)}$ | $D_1^{(1)}$ | $D_{-1}^{(1)}$ |
|---|---|---|---|
| symétrie | $T_{20}$ | $T_{21}$ | $T_{2-1}$ |

Plaçons le trièdre de référence du système $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ sur les axes des cubes [100], [010], [001] comme il a été fait pour le champ dû aux voisins (voir annexe I).

Pour les différentes polarisations, les composantes de l'opérateur $\mathcal{M}$ à utiliser sont :

| $\vec{E}$ // à | Composante de $\mathcal{M}$ |
|---|---|
| [001] | $T_{20}$ |
| [110] | $\frac{1}{2}\left((1+i)\,T_{2-1} - (1-i)\,T_{21}\right)$ |
| [1$\bar{1}$0] | $\frac{1}{2}\left((1-i)\,T_{2-1} - (1+i)\,T_{21}\right)$ |
| [111] | $\frac{1}{\sqrt{3}}\,T_{20} + \frac{1}{\sqrt{6}}\left((1+i)\,T_{2-1} - (1-i)\,T_{21}\right)$ |
| [abc] * | $\frac{1}{N}\left[\frac{a}{\sqrt{2}}(T_{2-1} - T_{21}) + \frac{ib}{\sqrt{2}}(T_{2-1} + T_{21}) + c\,T_{20}\right]$ |

* $N = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$

III - 5 - c : Cas des transitions $^6A_1 \longrightarrow {}^4\Gamma$ avec $^4\Gamma = {}^4E,\ {}^4T_1$ ou $^4T_2$

Pour les trois transitions qui nous intéressent, nous avons envisagé tous les schémas de perturbation du troisième ordre non nuls qui font intervenir les trois opérateurs $\mathcal{M}$, $H_C$ (impair) et $H_{SO}$. Ces schémas sont au nombre de 3, ils sont représentés sur la figure 40.

Dans le schéma a de la figure 40, les niveaux $^4T_1$ sont couplés au niveau fondamental $^6A_1$ par l'interaction spin-orbite $H_{SO}$. Le couplage entre les niveaux $^4T_1$ et le niveau $^4E$ ($^4T_1$ ou $^4T_2$) s'effectue par un opérateur équivalent $H_{eq}$, qui est obtenu par la composition du moment dipolaire électrique $\mathcal{M}$ avec la partie impaire du champ cristallin $H_C$ (impair). Cet opérateur équivalent est celui défini par Parrot et Blanchard /19/. Il se transforme comme la représentation $T_2$ du groupe $Td^*$ tout en respectant les règles de sélection établies pour $\mathcal{M}$ au paragraphe III-5-b. $H_{eq}$ s'écrit :

$$H_{eq} = \sum_{\Psi_{impair}} \frac{\mathcal{M} |\Psi_{impair}\rangle\langle\Psi_{impair}| H_C\,(impair)}{W\,(3d^5) - W\,(\Psi_{impair})} + \frac{H_C\,(impair)|\Psi_{impair}\rangle\langle\Psi_{impair}|\mathcal{M}}{W\,(3d^5) - W\,(\Psi_{impair})}$$

Les états intermédiaires qui interviennent sont :

- pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$, les $^4E$ et $^4T_1$ des configurations impaires,
- " " $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_1$, les $^4T_1$ des configurations impaires,
- " " $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$, les $^4T_1$ et $^4T_2$ des configurations impaires.

Les éléments de matrice de ce premier schéma (a) se mettent sous la forme, pour une transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4\Gamma$ :

$$A^a = \sum_{i,J} \frac{\langle (^6A_1)t\tau | H_{SO} | (^4_iT_1)Jt\tau\rangle\langle (^4_iT_1)Jt\tau | H_{eq} | (^4\Gamma)J't'\tau'\rangle}{W\,(^6A_1) - W\,(^4_iT_1)}$$

Dans le schéma b dans la figure 40, tous les états intermédiaires sont issus des configurations impaires. La transition s'effectue entre le niveau $^6A_1$ et l'admission des niveaux $^6T_2$ des configurations impaires dans le niveau $^4\Gamma$ via $H_C$ (impair) et $H_{SO}$. Les éléments de matrice de ce deuxième schéma (b) sont donnés par la formule :

$$A^b = \sum_{i,J''} \sum_{j} \langle (^6A_1)Jt\tau | \mathcal{M} | (^6_iT_{2\,impair})\ J''t'\tau'\rangle \times \frac{\langle (^6_iT_{2\,impair})J''t'\tau' | H_{SO} | (^4_j\Gamma_{impair})J't'\tau'\rangle\langle (^4_j\Gamma_{impair})J't'\tau' | H_{C\,impair} | (^4\Gamma)J't'\tau'\rangle}{\left[W\,(^4\Gamma') - W\,(^6_iT_{2\,impair})\right]\left[W\,(^4\Gamma) - W\,(^4_j\Gamma_{impair})\right]}$$

Le troisième schéma est noté c sur la figure 40. Comme pour le schéma b, les états intermédiaires sont tous issus des configurations impaires. Le niveau $^6A_1$ est couplé par le champ impair aux niveaux $^6A_1$ des configurations impaires qui sont eux-mêmes couplés aux niveaux $^4T_1$ des

configurations impaires par l'interaction spin-orbite. La transition s'effectue donc entre l'admission des niveaux $^4T_1$ des configurations impaires dans le niveau $^6A_1$ et le niveau $^4\Gamma$. Les éléments de matrice de ce dernier schéma (c) sont donnés par :

$$A^c = \sum_i \sum_{j,J''} \langle (^4_jT_{1\ \text{impair}})\ J''t\tau | \mathcal{M} | (^4\Gamma)\ J't'\tau' \rangle$$

$$\times \frac{\langle (^6A_1) Jt\tau | H_{C\ \text{impair}} | (^6_iA_{1\ \text{impair}}) Jt\tau \rangle \langle (^6_iA_{1\ \text{impair}}) Jt\tau | H_{SO} | (^4_jT_{1\ \text{impair}}) J''t\tau \rangle}{\left[ W(^6A_1) - W(^6_iA_{1\ \text{impair}}) \right] \left[ W(^6A_1) - W(^4_jT_{1\ \text{impair}}) \right]}$$

D'autres schémas peuvent être élaborés en tenant compte soit des effets relativistes /54/ ou les effets de la covalence /55/. Tous ces schémas, linéaires en $\mathcal{M}$, présentent les mêmes propriétés de symétrie. Il suffit d'en calculer un seul complètement pour atteindre les forces d'oscillateur relatives.

Les tables IX, X et XI donnent les matrices des forces d'oscillateur obtenues à partir du schéma a qui est le plus simple à calculer.

La table IX donne les matrices de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ calculées dans le schéma a en fonction de l'élément réduit :

$$\frac{1}{3\sqrt{2}} \sum_i \frac{\langle ^6A_1 \| H_{SO} \| ^4_iT_1 \rangle \langle ^4_iT_1 \| H_{eq} \| ^4E \rangle}{W(^6A_1) - W(^4_iT_1)}$$

La table X représente les matrices de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ calculées à partir du schéma a en fonction de l'élément réduit :

$$\frac{1}{6\sqrt{3}} \sum_i \frac{\langle ^6A_1 \| H_{SO} \| ^4_iT_1 \rangle \langle ^4_iT_1 \| H_{eq} \| ^4T_1 \rangle}{W(^6A_1) - W(^4_iT_1)}$$

La table XI donne les éléments de matrice associés à la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ calculés dans le schéma a en fonction de l'élément réduit :

$$\frac{1}{6\sqrt{3}} \sum_i \frac{\langle ^6A_1 \| H_{SO} \| ^4_iT_1 \rangle \langle ^4_iT_1 \| H_{eq} \| ^4T_2 \rangle}{W(^6A_1) - W(^4_iT_1)}$$

Dans un cristal cubique, la lumière n'est pas polarisée. En l'absence de contraintes uniaxiales, les forces d'oscillateur relatives à l'intérieur de chaque niveau sont :

- Pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ :

$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4E)\,\Gamma_6) = 2\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4E)\,\Gamma_7) = 3\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4E)\,\Gamma_8) = 5\ ;$$

- Pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_1$ :

$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_1)\,\Gamma_6) = 45\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_1)\,\Gamma_7) = 20\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_1)\,\Gamma_8(\tfrac{3}{2})) = 63\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_1)\,\Gamma_8(\tfrac{5}{2})) = 22\ ;$$

- Pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ :

$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_2)\,\Gamma_6) = 7\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_2)\,\Gamma_7) = 0\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_2)\,\Gamma_8(\tfrac{3}{2})) = 9\ ,$$
$$\sigma\ (^6A_1 \longrightarrow (^4T_2)\,\Gamma_8(\tfrac{5}{2})) = 14\ .$$

La transition $^6A_1 \longrightarrow (^4T_2)\,\Gamma_7$ est nulle dans les schémas étudiés ; elle sera donc de plusieurs ordres de grandeur inférieure aux autres transitions du niveau $^4T_2$.

Dans le cas du niveau $^4A_1$ qui est proche du niveau $^4E$, Parrot et Blanchard /19/ ont montré que la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4A_1$ est environ 1000 fois plus faible que la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ car il est nécessaire de faire intervenir l'interaction spin-orbite une fois de plus que dans les schémas étudiés ci-dessus.

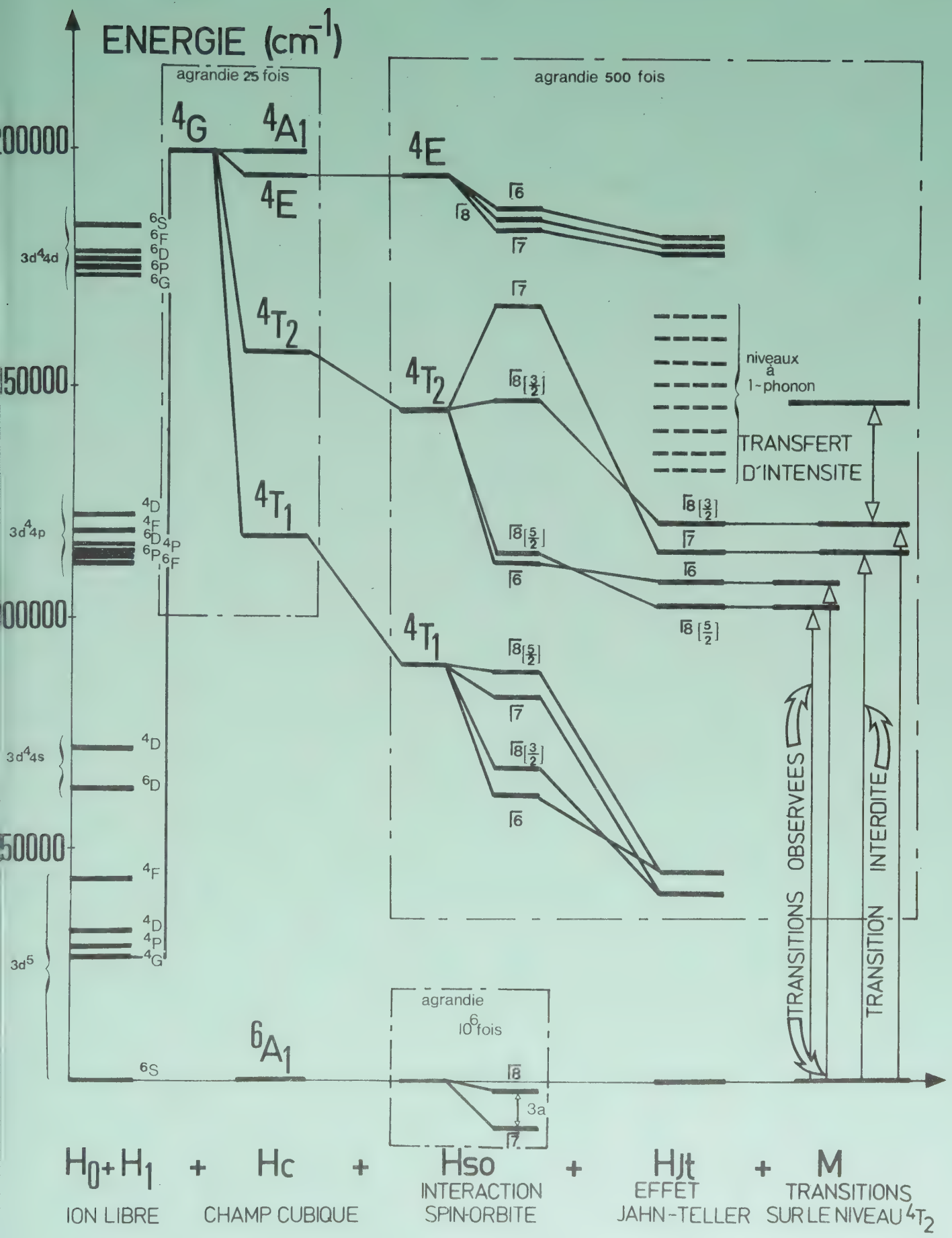



Fig. 31 : Cette figure représente les énergies des termes spectroscopiques observés de l'ion $Mn^{2+}$ d'après Moore /34/ ainsi que l'action des différentes interactions utilisées pour l'interprétation des niveaux étudiés dans ce travail.

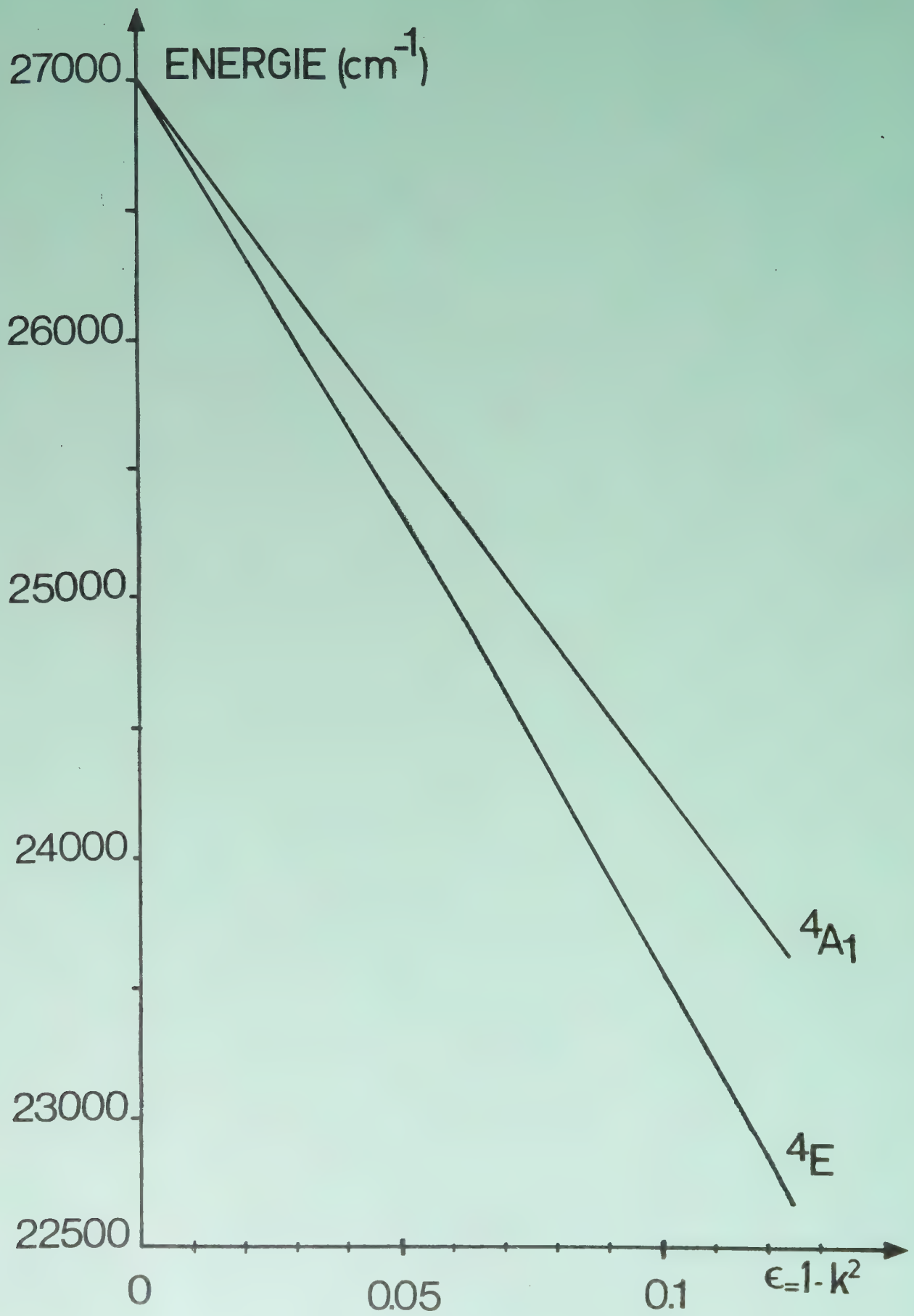



Fig. 32 : Séparation des niveaux $^4A_1$ ($^4G$) et $^4E$ ($^4G$) par covalence.

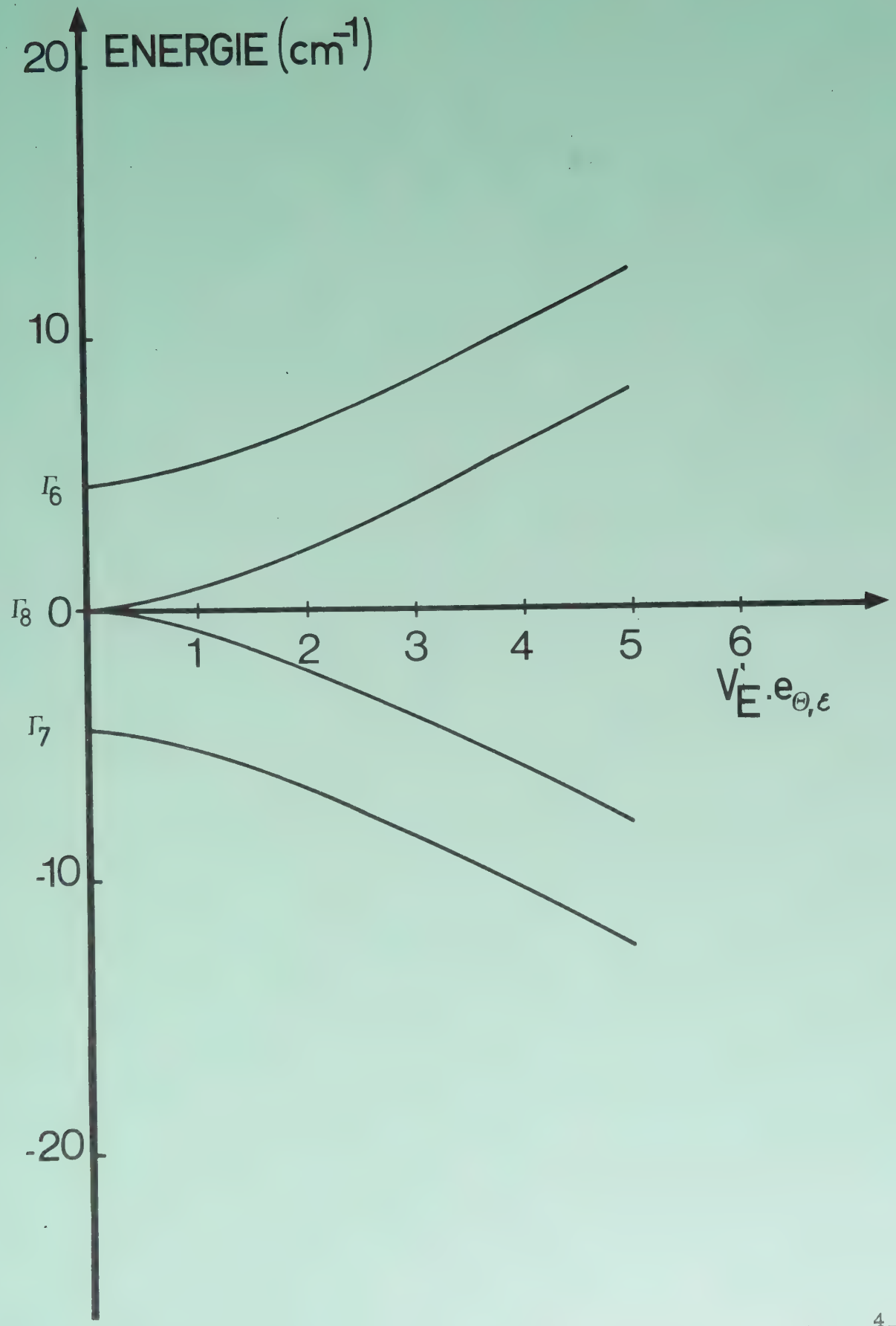



Fig. 33 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $E_\theta$ ou $E_\varepsilon$ sur le niveau $^4E$.

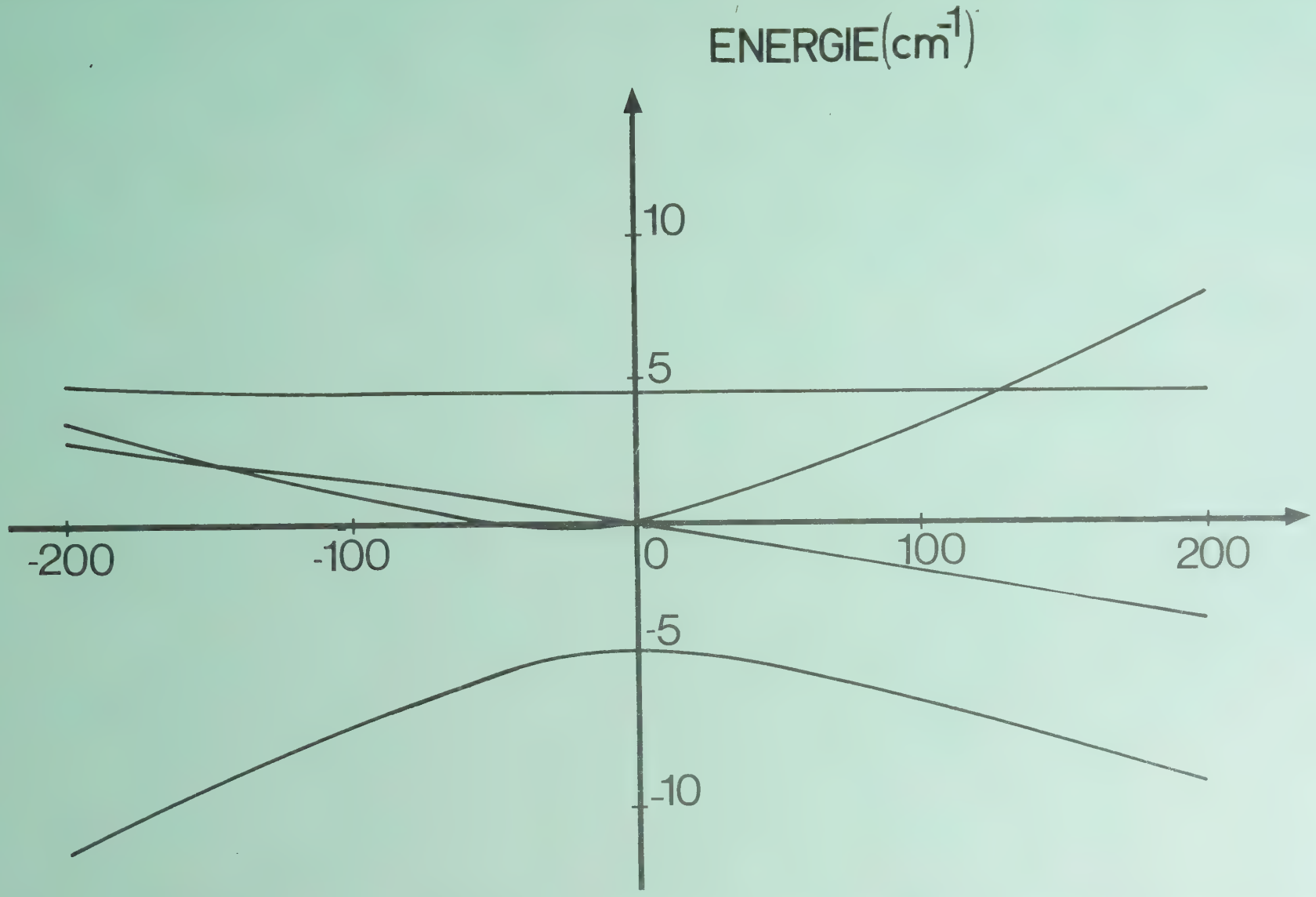



Fig. 34 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $E_\theta$ sur le niveau $^4E$ via les niveaux $^4T_1$ en fonction de l'élément réduit : $\sum_{i,j} \frac{\langle {}^4E \| H_{SO} \| {}^4T_{1i} \rangle \langle {}^4T_{1i} \| \Delta H(E) \| {}^4T_{1j} \rangle \langle {}^4T_{1j} \| H_{SO} \| {}^4E \rangle}{\left[ W({}^4E) - W({}^4T_{1i}) \right] \left[ W({}^4E) - W({}^4T_{1j}) \right]}$

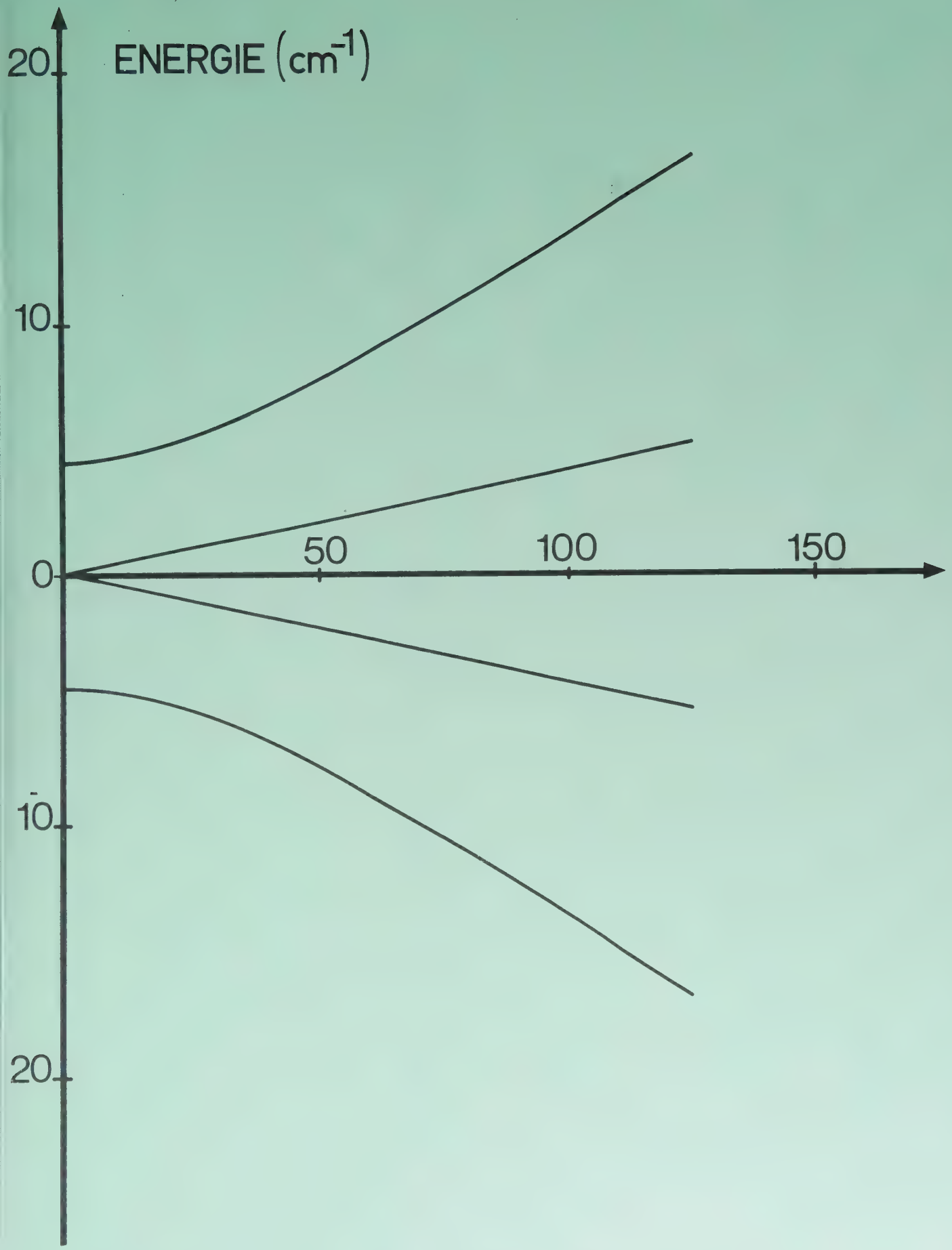



Fig. 35 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $T_2$ sur le niveau $^4E$.

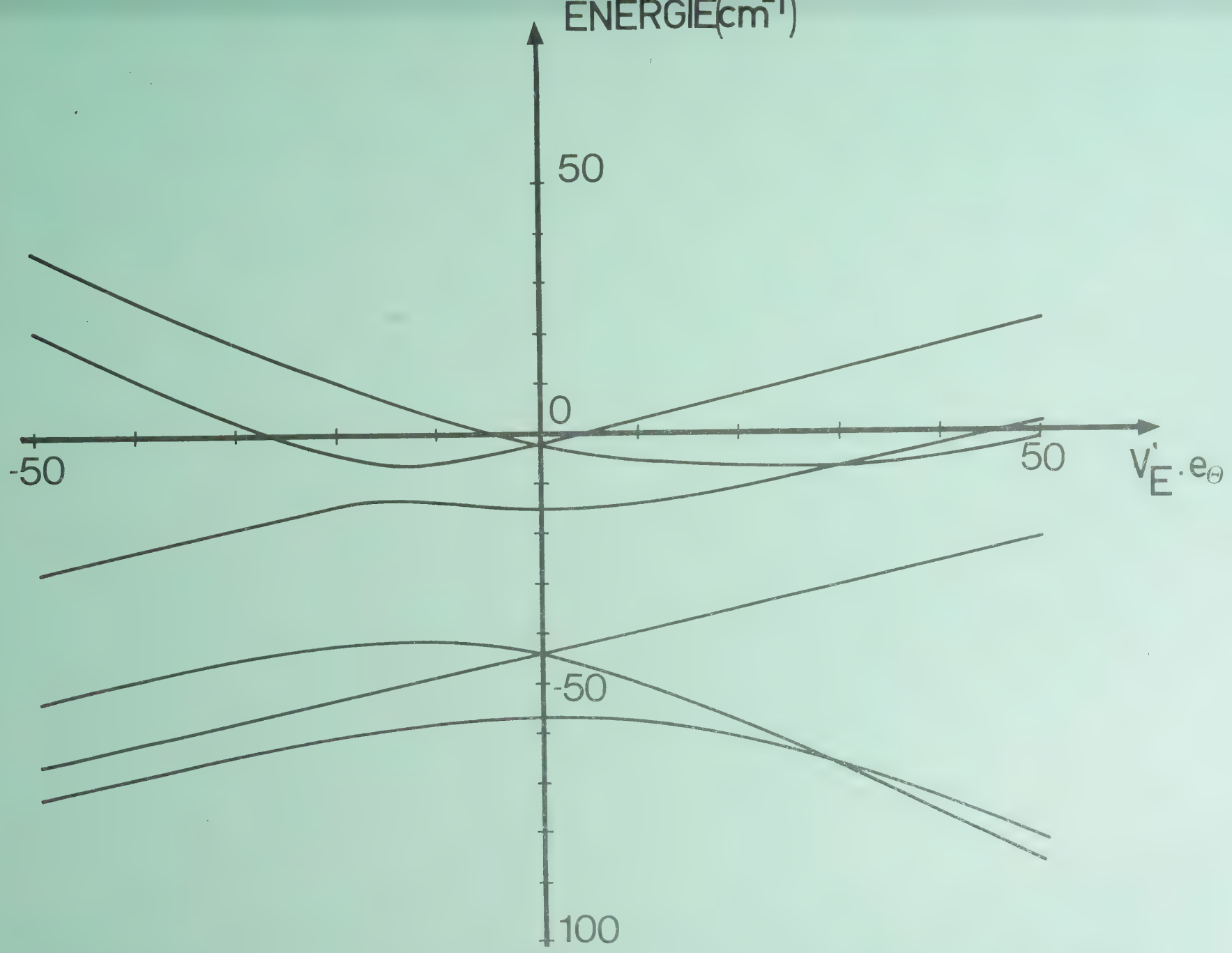



Fig. 36 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $E_\theta$ sur le niveau $^4T_1$ (cas de ZnSe : $Mn^{2+}$).

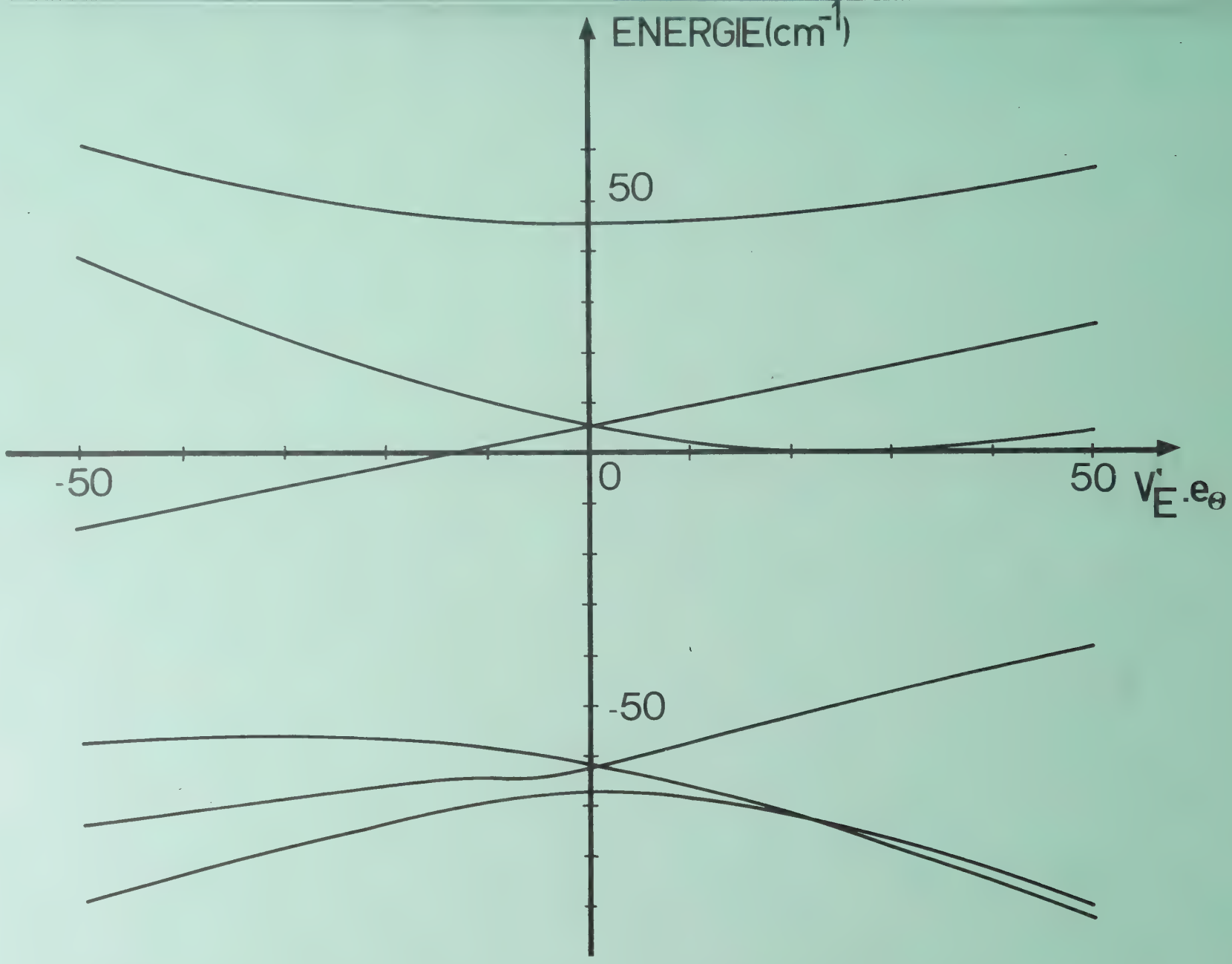



Fig. 37 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $E_\theta$ sur le niveau $^4T_2$ (cas de ZnSe : $Mn^{2+}$).

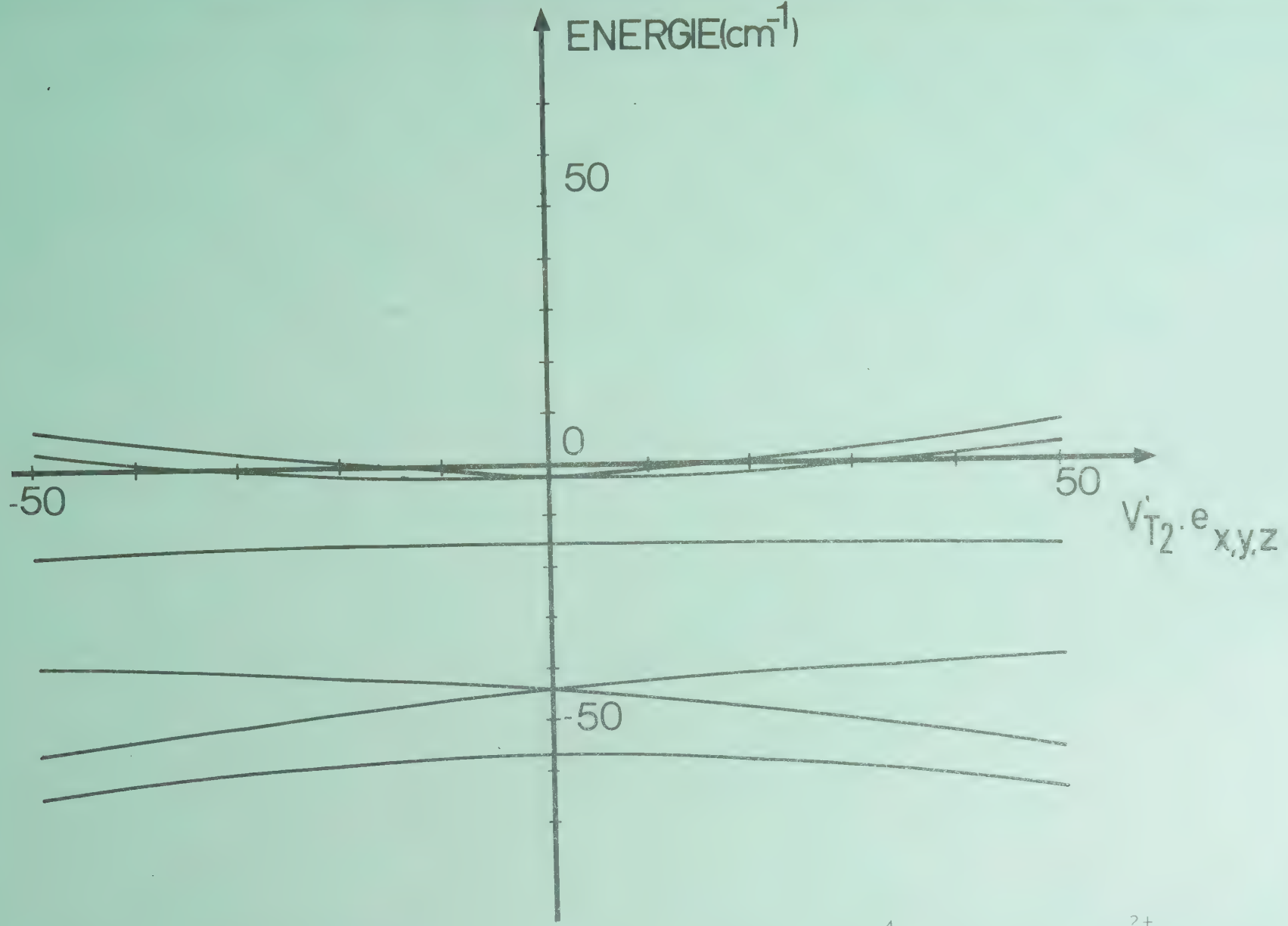



Fig. 38 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $T_2$ sur le niveau $^4T_1$ (cas de ZnSe : $Mn^{2+}$).

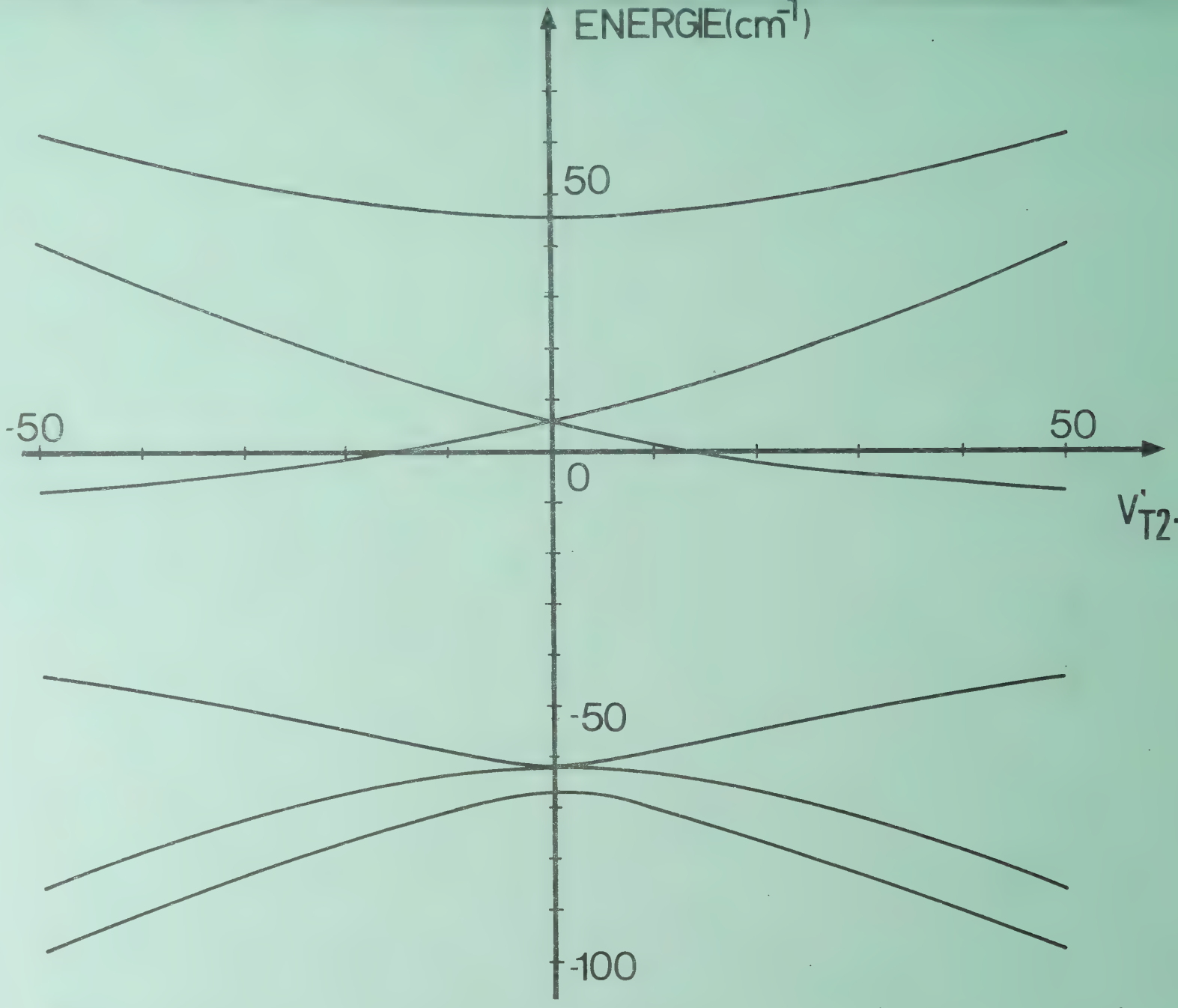



Fig. 39 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $T_2$ sur le niveau $^4T_2$ (cas de ZnSe : $Mn^{2+}$).

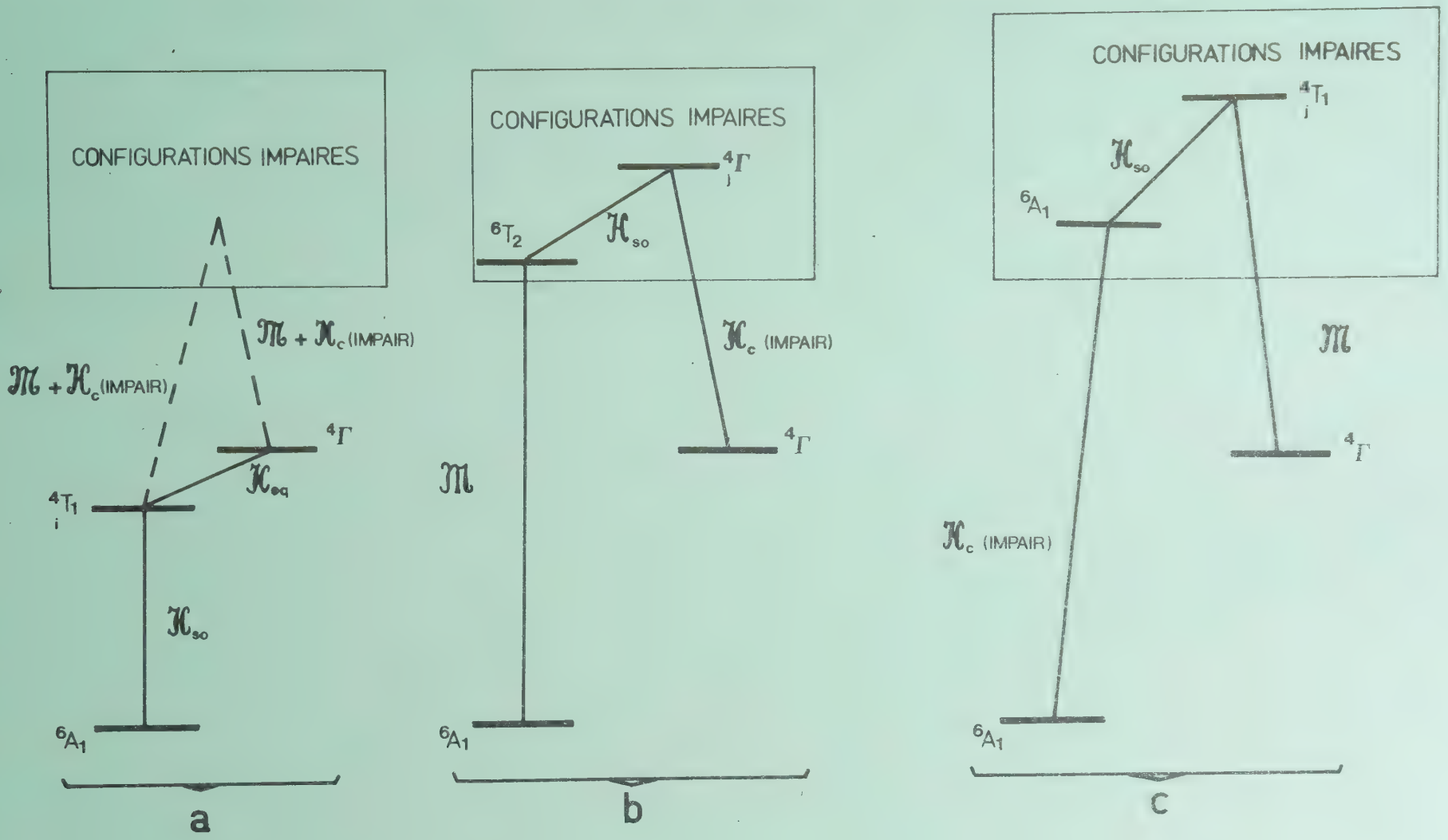



Figure 40 : Schémas de perturbation du troisième ordre utilisés pour le calcul des forces d'oscillateur des transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4\Gamma$ (avec $^4\Gamma = {}^4E$ , $^4T_1$ ou $^4T_2$) d'un ion $3d^5$ en symétrie tétraédrique.

# CHAPITRE IV

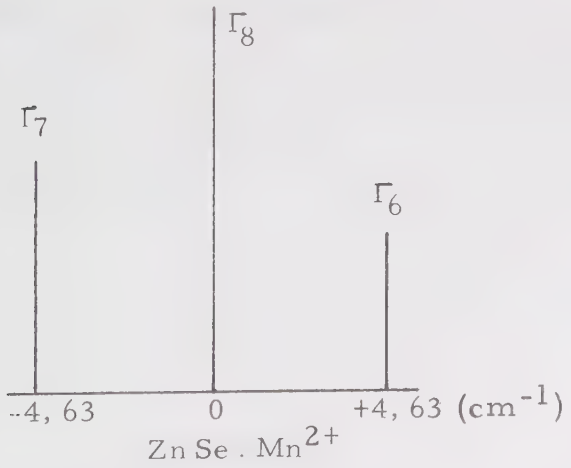
## COMPARAISON DU MODELE PUREMENT ELECTRONIQUE AVEC LES EXPERIENCES

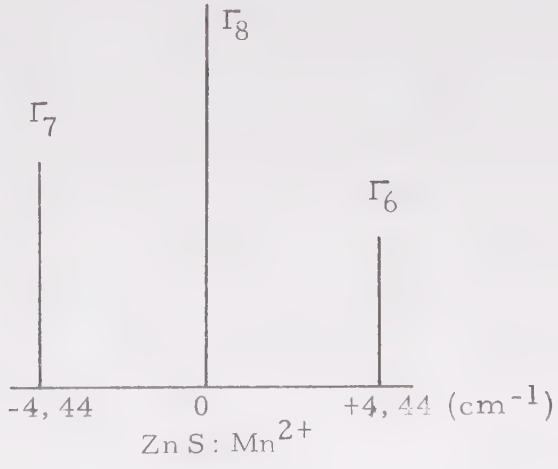
Dans ce chapitre, nous comparons les résultats expérimentaux du chapitre II avec les prévisions théoriques du chapitre III. Nous constaterons que, dans un modèle purement électronique les résultats expérimentaux concernant la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ sont parfaitement expliqués, alors que les résultats expérimentaux sur les triplets orbitaux ($^4T_1$ et $^4T_2$) ne peuvent pas être interprétés.

En fin de chapitre, nous discuterons des conséquences directes des expériences sur le choix du modèle théorique à élaborer pour interpréter correctement les structures fines des triplets orbitaux.

### IV - 1 INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DU NIVEAU $^4E$

Les résultats du chapitre III (table IV et paragraphe III-I-c) conduisent aux spectres théoriques ci-dessous pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ :



- Cas de ZnSe : $Mn^{2+}$

Pour ZnSe : $Mn^{2+}$ nous observons 3 raies comme le prévoit la théorie (figure 7 b). Les forces d'oscillateur relatives sont en accord avec la théorie. L'écart entre les raies extrêmes (3,9 $cm^{-1}$) est deux fois plus faible que l'écart théorique. Les séparations entre la raie centrale (21 110 $cm^{-1}$) et les raies extérieures (21 108,5 et 21 112,4 $cm^{-1}$) ne sont pas égales comme le laisse prévoir un calcul de l'interaction spin-orbite au second ordre (paragraphe III-3-d). Ceci est peut-être dû à la présence du niveau $^4A_1$ ($^4G$) de symétrie $\Gamma_8$ qui se trouve juste au-dessus du niveau $^4E$ (cf. figure 31 ) et qui, par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite déplace le sous-niveau $\Gamma_8$ du $^4E$ vers les basses énergies.

- Cas de ZnS : $Mn^{2+}$

Pour ZnS : $Mn^{2+}$, le spectre expérimental de la figure 8 est en bon accord avec les prévisions théoriques du chapitre III. Nous observons 3 raies de structures fines séparées également par 4,5 $cm^{-1}$. Les forces d'oscillateurs relatives calculées dans le paragraphe III-5-c sont en excellent accord avec l'expérience.

Nous avons observé dans le chapitre II que les contraintes uniaxiales donnent un effet pour une pression appliquée parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$ (figures 10 et 11) et aucun effet pour une pression parallèle à l'axe $[111]_W$ (figure 9 ). Ceci implique que le niveau $^4E$ n'est couplé qu'aux seules déformations de symétrie E et $A_1$. Le couplage aux déformations $T_2$ est négligeable devant celui aux déformations E contrairement aux hypothèses envisagées initialement par Parrot et Blanchard /19/.

Le comportement du niveau $^4E$ en fonction d'une contrainte parallèle à $[1\bar{1}0]$ (figure 11) est semblable au comportement théorique d'un couplage direct aux déformations de symétrie E (figure 33); il est incompatible avec celui d'un couplage aux déformations de symétrie E via le spin-orbite (figure 34).

En considérant le cas d'un couplage direct aux déformations de symétrie E du paragraphe III-4-b, nous pouvons déterminer les paramètres de couplage

aux déformations à partir des expériences sous contraintes uniaxiales parallèles à l'axe $[1\bar{1}0]$ (figure 11). Nous obtenons :

- Pour le couplage au mode E : $\langle {}^4E \| \sigma(E) \| {}^4E \rangle = 3\,950\ cm^{-1}$/unité de déformation E ; par conséquent : $V'_E\ ({}^4E) = 1\,975\ cm^{-1}$/u.d.

- Pour le couplage au mode $A_1$ : $V'_{A_1}\ ({}^4E) = 13\,000\ cm^{-1}$/u.d. Cette valeur est la résultante des effets sur les niveaux $^4E$ et $^6A_1$.

Ces valeurs ont été obtenues en utilisant pour le tenseur d'élasticité les valeurs données par Zarembovitch /56/ : $s_{11} = 1,81\ .\ 10^{-12}\ cm^2$/dyne et $s_{12} = -\ 0,69\ .\ 10^{-12}\ cm^2$/dyne.

Les positions théoriques obtenues à partir des valeurs des paramètres donnés ci-dessus sont reportées sur la figure 11. Les forces d'oscillateur relatives théoriques sont tracées sous les spectres expérimentaux de la figure 12. Pour une polarisation perpendiculaire à la contrainte uniaxiale, nous devons tenir compte du fait que les deux sites cubiques ne sont plus équivalents ; la force d'oscillateur est la résultante des forces d'oscillateur associées à chaque site. Ces résultats théoriques sont en bon accord avec l'expérience.

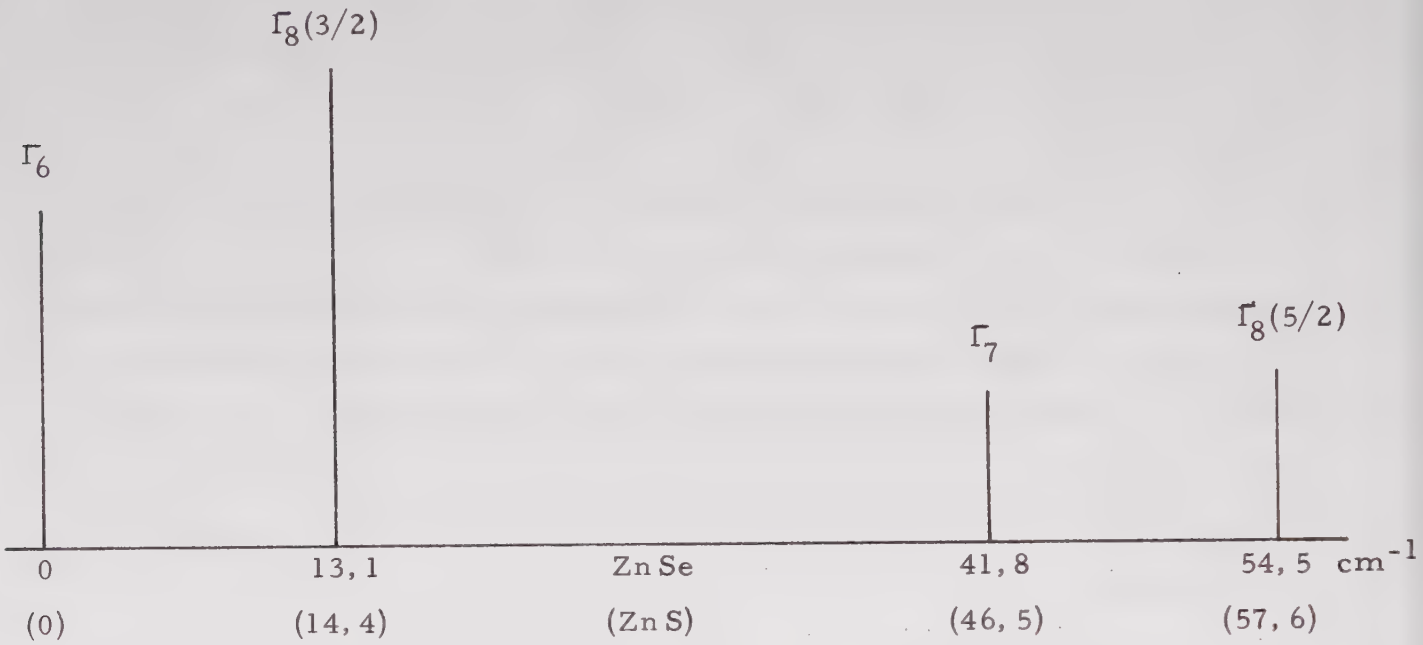
A partir des expériences sous contraintes uniaxiales parallèles à l'axe $[111]_W$, nous obtenons un couplage au mode $A_1$, égal à : $V'_{A_1}\ ({}^4E) = 10\,300\ cm^{-1}$/u.d. Cette valeur est plus faible de 20 % environ que celle obtenue à partir des expériences où la pression est parallèle à l'axe $[1\bar{1}0]$. Ceci peut provenir soit d'une anisotropie le long de l'axe de croissance du cristal, soit du fait que les déformations locales sont légèrement différentes des déformations macroscopiques du modèle de l'annexe III.

En conclusion, un modèle purement électronique permet d'interpréter la structure fine de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ et de ZnS : $Mn^{2+}$.

## IV - 2 TENTATIVE D'INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DES TRIPLETS ORBITAUX

### IV - 2 - a : Cas de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_1$

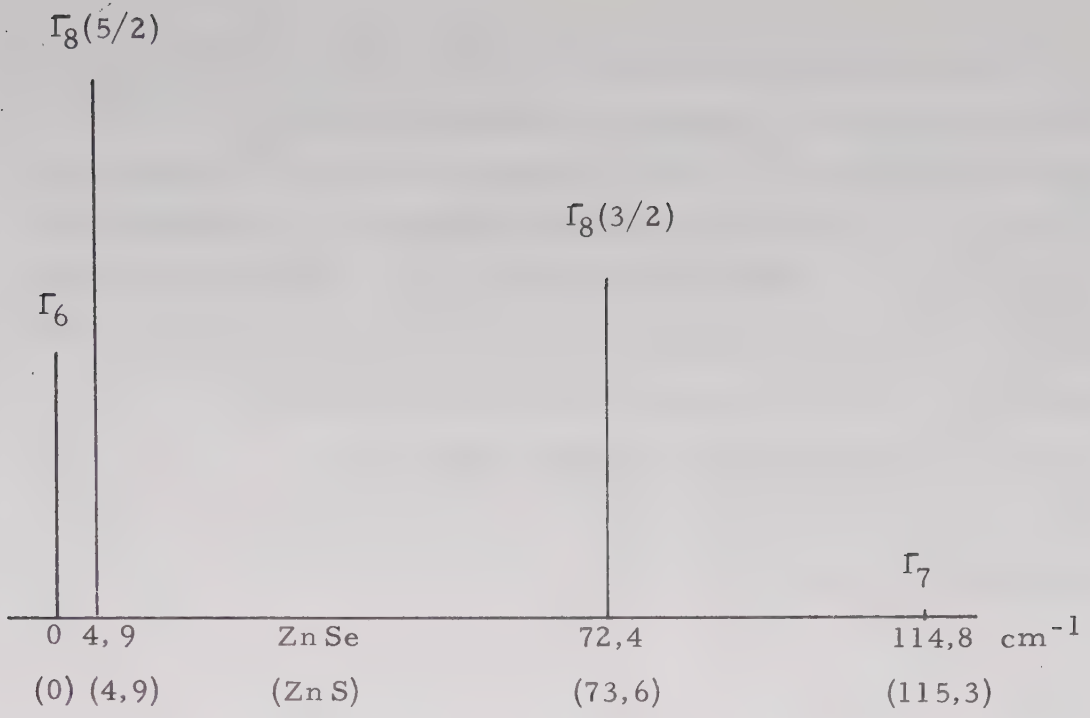
En utilisant les résultats du chapitre III (table IV et paragraphe III-5-c) nous traçons le spectre théorique suivant pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_1$, de ZnSe : $Mn^{2+}$ :




Ce spectre théorique est formé de 4 raies de forces d'oscillateur non nulles étalées sur 60 $cm^{-1}$. Or les spectres expérimentaux ne présentent que deux raies séparées de 11,5 $cm^{-1}$ pour ZnSe : $Mn^{2+}$ (fig. 13 ) et de 10 $cm^{-1}$ pour ZnS : $Mn^{2+}$ (figure 18). De plus, les expériences sous contraintes uniaxiales montrent que la raie de plus basse énergie comporte une dégénérescence autre que celle de Kramer (figures 14 à 16, 19 et 20). Le modèle purement électronique est donc à rejeter.

### IV - 2 - b : Cas de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$

En utilisant les résultats du chapitre III (table IV et paragraphe III-5-c), nous obtenons le spectre théorique suivant pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ :




Le niveau $\Gamma_6$ se situe 5 cm$^{-1}$ en dessous du $\Gamma_8$ ($\frac{5}{2}$) ; or les expériences sous contraintes uniaxiales sur ZnSe : $Mn^{2+}$ montrent que le niveau à plus haute énergie est dégénéré (voir figures 23 à 26).

De plus, ce modèle prévoit à 70 cm$^{-1}$ au-dessus du $\Gamma_6$ un niveau $\Gamma_8$ ($\frac{3}{2}$) qui présente une force d'oscillateur supérieure à celle du niveau $\Gamma_6$. Expérimentalement nous n'obtenons pas de raies dans cette région aussi bien pour ZnSe : $Mn^{2+}$ que pour ZnS : $Mn^{2+}$. Nous observons seulement pour ZnS : $Mn^{2+}$ une raie large et peu intense à 34 cm$^{-1}$(fig. 28).

Toutes ces contradictions entre l'expérience et la théorie du chapitre III nous font rejeter le modèle purement électronique.

IV - 2 - c : Choix du modèle théorique applicable aux triplets orbitaux

Pour tous les niveaux étudiés, nous avons observé un couplage aux déformations de symétrie E, mais aucun couplage aux déformations de symétrie $T_2$. Or, la sensibilité aux déformations non totalement symétriques caractérise la présence d'un couplage électrons-phonons (effet Jahn-Teller). Par conséquent tous les niveaux étudiés sont soumis à un effet Jahn-Teller correspondant à un couplage aux modes de vibration de symétrie E

Les résultats expérimentaux montrent que le couplage aux déformations de symétrie E augmente lorsque nous passons du niveau $^4E$ (figure 11) au niveau $^4T_2$ (figure 30) puis au niveau $^4T_1$ (figure 20). Comme dans l'approximation "quasi-moléculaire" le paramètre de Huang-Rhys qui caractérise le couplage électron-phonons est proportionnel au carré du couplage aux déformations statiques de symétrie /48/. Nous pouvons en conclure que l'effet Jahn-Teller est :

- faible ou négligeable pour le niveau $^4E$ ;
- moyen pour le niveau $^4T_2$ ;
- fort pour le niveau $^4T_1$.

# CHAPITRE V

## LES INTERACTIONS VIBRONIQUES

Dans ce chapitre nous décrivons les interactions vibroniques qui donnent lieu à l'effet Jahn-Teller. Nous ne présenterons que les formalismes et les conséquences de cet effet qui sont nécessaires pour l'interprétation théorique des expériences effectuées. Pour une meilleure connaissance de ce sujet, il existe d'excellents livres /57/ ou articles de revue /6/ /48/ /58/ qui sont très complets.

Après quelques généralités sur les interactions vibroniques, nous rappelons brièvement le formalisme général de l'effet Jahn-Teller dynamique. Ensuite, nous présentons les méthodes de perturbation qui ont été développées pour interpréter quantitativement certains résultats expérimentaux.

A la fin de ce chapitre, nous comparons les résultats obtenus par ces méthodes avec nos résultats expérimentaux.

## V - 1 GENERALITES SUR LES INTERACTIONS VIBRONIQUES

Pour calculer les niveaux d'énergie électroniques d'un système multi-atomique, nous nous sommes placés dans l'approximation de Born Oppenheimer /59/ pour séparer les parties électroniques des parties vibrationnelles de la fonction d'onde. Les interactions vibroniques sont relatives aux phénomènes couplant ces deux parties de la fonction d'onde du système. Elles sont responsables des processus non-radiatifs (transitions non radiatives et relaxation) /60/.

Les interactions vibroniques les plus étudiées sont celles intervenant à l'intérieur d'un niveau électronique. Elles sont connues sous le nom d'effet Jahn-Teller. C'est en 1937 que Jahn et Teller /1 / ont énoncé le théorème qui porte leurs noms :

- "Si une molécule ou un défaut cristallin comporte une dégénérescence électronique quand les noyaux sont dans une configuration symétrique, alors la molécule ou le défaut est instable vis-à-vis d'au moins un déplacement asymétrique du noyau qui lève la dégénérescence. La seule exception à cette règle est la molécule linéaire".

C'est en 1950, à partir d'une expérience de Résonance Paramagnétique Electronique sur $Cu^{2+}$ dans le fluosilicate de zinc, effectuée par Bleaney et Ingram/2 / que Abragam et Pryce/3 / ont mis incontestablement en évidence la première manifestation d'un effet Jahn-Teller dynamique.

Cependant, ce n'est que depuis une quinzaine d'années que les recherches expérimentales sur cet effet se sont développées à la suite de la série d'articles de Ham /4 //5 //48/ qui, à partir d'un modèle quasi-moléculaire, a élaboré un formalisme d'un emploi simple permettant l'interprétation d'expériences de spectroscopie optique, hertzienne, nucléaire et mössbauer. L'approximation "quasi-moléculaire" permet de réduire le continuum de modes de vibration d'un cristal aux modes discrets de vibrations d'une molécule constituée de l'ion étudié entouré de ses premiers voisins. On considère alors le couplage à un seul mode de vibration nommé "mode

effectif". On peut aussi envisager les couplages à deux modes effectifs de symétries différentes (E et $T_2$). Ceci ne peut exister que dans le cas où les deux couplages sont égaux (cas étudié par O'Brien /61/ ainsi que par Romestain et Merle d'Aubigné /62/).

La validité de l'approximation quasi-moléculaire a été discutée par beaucoup d'auteurs /63//64//65//66/. Ces auteurs montrent que l'on peut quantitativement rendre compte des conséquences de l'effet Jahn-Teller par un couplage à un seul mode de vibration (mode effectif). De plus, Fletcher, O'Brien et Evangelou /67/ concluent, dans le cas d'un fort couplage Jahn-Teller, que pour décrire la bande d'absorption ou les raies de structure fines, le modèle "quasi-moléculaire" est valable, mais il n'y a aucune raison pour que les fréquences du mode effectif ainsi que les amplitudes du couplage soient les mêmes.

Il est aussi important que les calculs dans l'approximation moléculaire soient effectués dans le bon groupe de symétrie. Or, le formalisme de l'effet Jahn-Teller a été traité dans le cas d'un environnement cubique. Si le site étudié présente une faible distorsion trigonale, son influence pourra être étudiée par la méthode des perturbations (voir Stephens /68/). Mais, si la distorsion trigonale est importante, il est indispensable d'utiliser un formalisme construit dans la symétrie trigonale comme l'ont montré Lacroix et al./69/.

## V - 2 FORMALISME GENERAL DE L'EFFET JAHN-TELLER

Dans le chapitre III, nous avions considéré que nous pouvions séparer l'hamiltonien du système en deux parties complètement distinctes qui sont :

- d'une part l'hamiltonien nucléaire $H_n$ des mouvements vibrationnels.

Dans l'approximation "quasi-moléculaire", $H_n$ s'écrit :

$$H_n = \sum_{\alpha, i} \left( \frac{\mu_\alpha \omega_\alpha}{2} Q^2_{\alpha i} + \frac{1}{2\mu_\alpha} P^2_{\alpha i} \right).$$

$Q_{\alpha i}$ est la coordonnée normale de vibration qui se transforme comme la la composante i de la représentation $\alpha$,

$P_{\alpha i}$ représente l'impulsion du mode normal de vibration $Q_{\alpha i}$ ,

$\mu_\alpha$ est la masse effective du mode normal de vibration de symétrie $\alpha$,

$\omega_\alpha$ est la fréquence angulaire effective du mode normal de vibration de symétrie $\alpha$.

Les fonctions d'ondes propres sont constituées par les produits des fonctions d'onde correspondant aux oscillateurs harmoniques linéaires associés à chaque coordonnée normale $Q_{\alpha i}$ :

$$\chi = \prod_{\alpha, i} \chi_{\alpha i}(n_{\alpha i})$$

où $n_{\alpha i}$ est le nombre quantique de l'oscillateur harmonique linéaire associé à $Q_{\alpha i}$.

Les valeurs propres de $H_n$ sont :

$$W = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha \sum_i (n_{\alpha i} + \frac{1}{2}).$$

- d'autre part, l'hamiltonien électronique $H_e$ défini dans le chapitre III :

$$H_e = H_0 + H_1 + H_C + H_{SO} + H_S$$

Les énergies propres sont $E_i$ et les vecteurs propres $\psi_i$.

Or, nous avons vu dans le paragraphe précédent que les mouvements électroniques et vibrationnels sont couplés par effet Jahn-Teller/ 1 /. Pour des petits déplacements des noyaux, l'hamiltonien total du système devient dans l'approximation "quasi-moléculaire" :

$$H = H_e + H_{JT} + H_n$$

avec : $$H_{JT} = \sum_{\alpha i} H_{\alpha i} Q_{\alpha i}$$

$H_{JT}$ est l'hamiltonien Jahn-Teller ; il interdit la séparation de l'hamiltonien total en deux parties distinctes. Il est de même nature que l'hamiltonien $H_S$ des contraintes uniaxiales (cf. para. III-4-a).

Puisque la symétrie globale du système doit être conservée, $H_{JT}$ doit rester invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel du site de l'ion étudié. Ceci implique que l'opérateur $H_{\alpha i}$ soit de même symétrie que la coordonnée normale $Q_{\alpha i}$.

L'hamiltonien $H_{JT}$ agissant simultanément sur les mouvements vibrationnels et électroniques, nous devons nous placer dans l'espace vibronique. Cet espace est engendré par le produit direct de l'espace de de l'hamiltonien électronique $H_e$ et de l'espace de l'hamiltonien nucléaire $H_n$ :

$$|\Psi_{\text{vibronique}}\rangle = |\varphi_{\text{électronique}}\rangle \otimes |\chi_{\text{vibrationnel}}\rangle$$

Les éléments de la nouvelle base sont notés :

$$|\Psi\rangle = |\varphi, \ldots, n_{\alpha i}, \ldots\rangle$$

où $\varphi$ représente la fonction d'onde de la partie électronique et $n_{\alpha i}$ le nombre quantique associé à la coordonnée normale $Q_{\alpha i}$.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien $H_{JT}$ se mettent sous la forme :

$$\langle\Psi|H_{JT}|\Psi'\rangle = \sum_{\alpha,i} \langle\varphi|H_{\alpha i}|\varphi'\rangle \langle n_{\alpha i}|Q_{\alpha i}|n'_{\alpha i}\rangle \times \prod_{\beta j \neq \alpha i} \delta(n_{\beta j}, n'_{\beta j}).$$

Dans le schéma $|h\theta\rangle$, nous pouvons calculer les éléments de matrice de l'opérateur $H_{\alpha i}$. Dans le formalisme de Griffith /28/, nous obtenons :

$$\langle\Psi|H_{JT}|\Psi'\rangle = \sum_{\alpha} \langle h\|H_{\alpha}\|h'\rangle \times \sum_{i} V\begin{pmatrix} h & h' & \alpha \\ \theta & \theta' & i \end{pmatrix} \times$$

$$\langle n_{\alpha i}|Q_{\alpha i}|n'_{\alpha i}\rangle \times \prod_{\beta j \neq \alpha i} \delta(n_{\beta j}, n'_{\beta j})$$

(Nous avons effectué la décomposition en symétrie sur une base réelle. Cette décomposition aurait pu être faite sur une base complexe en utilisant les V et les coefficients de phase adaptés). De manière identique, dans le schéma $|ShJt\zeta\rangle$ nous avons :

$$\langle\Psi|H_{JT}|\Psi'\rangle = \delta(S, S') \times \sum_{\alpha} \langle Sh\|H_{\alpha}\|S'h'\rangle \times$$

$$\langle ShJt\zeta|M_{\alpha i}(\alpha)|S'h'J't'\zeta'\rangle \times \langle n_{\alpha i}|Q_{\alpha i}|n'_{\alpha i}\rangle * \prod_{\beta j \neq \alpha i} \delta(n_{\beta j}, n'_{\beta j})$$

où la matrice $M_{\alpha i}(\alpha)$ est définie dans le paragraphe III-4-a.

A l'intérieur d'un même multiplet, nous utiliserons les éléments réduits $V_{\Gamma}$ de Ham /48/ définis par :

$$\langle h\|H_{\Gamma}\|h\rangle = C_{h\Gamma}\, V_{\Gamma}(h)$$

$C_{h\Gamma}$ est un nombre défini dans le paragraphe III-4-a.

Pour que les éléments de matrice $\langle h|H_\Gamma|h'\rangle$ ne soient pas nuls, il est nécessaire que $\Gamma$ appartienne au produit direct $h \otimes h'$. Dans le cas où $h = h'$, $\Gamma$ doit être présent dans le carré symétrie $[h^2]$.

Les éléments de matrice de la partie vibrationnelle sont non nuls si, et seulement si, $n_{\alpha i} = n'_{\alpha i} \pm 1$. Par conséquent, nous obtenons :

$$\langle n_{\alpha i}|Q_{\alpha i}|n_{\alpha i} + 1\rangle = \sqrt{n_{\alpha i} + 1}\ \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_\alpha \omega_\alpha}}\ ,$$

et $$\langle n_{\alpha i}|Q_{\alpha i}|n_{\alpha i} - 1\rangle = \sqrt{n_{\alpha i}}\ \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_\alpha \omega_\alpha}}\ .$$

## V - 3 EFFET JAHN-TELLER SUR LES TRIPLETS ORBITAUX COUPLES AU MODE DE VIBRATION E D'UN COMPLEXE TETRAEDRIQUE

### V - 3 - a : Cas d'un triplet orbital

Considérons le cas d'un état électronique de symétrie $T_1$ ou $T_2$ dans un site tétraédrique ou octaédrique. Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, une déformation ne pourra lever la dégénérescence de cet état que si elle se transforme comme une des représentations contenue dans le carré symétrique $[T_1^2]$ ou $[T_2^2]$ :

$$[T_1^2] = [T_2^2] = A_1 + E + T_2$$

Les déformations sont engendrées par les modes normaux de vibration du tétraèdre qui sont représentés sur la figure 41. Ils sont de symétrie $A_1$, E ou $T_2$.

Le mode totalement symétrique $A_1$ ne peut lever la dégénérescence, il déplace en bloc toute la structure du triplet orbital. De plus, dans ce paragraphe nous ne considérerons pas le couplage au mode $T_2$ car les expériences sur les niveaux étudiés ont montré que le couplage aux déformations de symétrie $T_2$ est négligeable.

Dans la suite, nous n'envisageons que le couplage avec le mode E. L'hamiltonien total du système limité au seul mode de vibration E s'écrit dans l'approximation "quasi-moléculaire":

$$H = H_e + \overbrace{H_{JT}} + \overbrace{H_n}$$

$$H = H_e + (H_\theta Q_\theta + H_\varepsilon Q_\varepsilon) + \frac{\mu\omega}{2}(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + \frac{1}{2\mu}(P_\theta^2 + P_\varepsilon^2)$$

Les notations sont celles du paragraphe précédent. Nous avons volontairement omis l'indice E.

Cet hamiltonien agit sur la base :

$$|\psi> = |\varphi_i, n_\theta, n_\varepsilon> .$$

La figure 42 représente les effets du couplage Jahn-Teller sur un triplet orbital. Ham /4 / a démontré qu'à chacune des trois composantes réelles (x, y ou z) du triplet orbital, est associé un oscillateur harmonique à deux dimensions déplacé dans l'espace $Q_\theta$ ; $Q_\varepsilon$ , dont nous notons la fonction d'onde $|\varphi_i , n_{\theta i} , n_{\varepsilon i}>$ (avec i = x, y ou z). De plus, l'énergie potentielle des oscillateurs dans leurs positions d'équilibre est diminuée de la quantité $V^2/2\mu\omega^2$ par rapport à l'énergie électronique du triplet $E_0$.

L'énergie correspondant à chacune des trois composantes réelles du triplet orbital est égale à :

$$W = E_0 - E_{JT} + (n_\theta + n_\varepsilon + 1)\hbar\omega$$

où $E_{JT} = \frac{V^2}{2\mu\omega^2}$ est l'énergie Jahn-Teller.

L'énergie Jahn-Teller $E_{JT}$ est souvent exprimée en unité de $\hbar\omega$ :

$$S = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}$$

S est le paramètre de Huang-Rhys.

## V - 3 - b Cas des niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$

### - Isomorphisme entre les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$

Les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ ont des comportements en symétrie semblables. Les calculs formels sont donc les mêmes pour ces deux niveaux ; seules les applications numériques diffèrent. Pour passer d'un niveau à

l'autre les règles sont :

| Niveau | Composantes |
|---|---|
| $^4T_1$ | $\Gamma_6 \pm \frac{1}{2}$ $\Gamma_7 \pm \frac{1}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{3}{2}) \pm \frac{3}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{3}{2}) \pm \frac{1}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{5}{2}) \pm \frac{3}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{5}{2}) \pm \frac{1}{2}$ |
| $^4T_2$ | $\Gamma_7 \pm \frac{1}{2}$ $\Gamma_6 \pm \frac{1}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{3}{2}) \mp \frac{1}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{3}{2}) \mp \frac{3}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{5}{2}) \mp \frac{1}{2}$ $\Gamma_8 (\frac{5}{2}) \mp \frac{3}{2}$ |

Tous les calculs formels de ce paragraphe seront effectués sur le niveau $^4T_1$. Il suffira d'utiliser les règles données dans le tableau ci-dessus pour connaître les résultats formels sur le niveau $^4T_2$.

- Effet Jahn-Teller faible

Si nous nous plaçons dans le cas où le couplage est faible, nous pouvons utiliser l'approximation décrite par Ham, Schwarz et O'Brien /70/ où l'hamiltonien $H_{JT}$ est considéré comme une perturbation de l'hamiltonien $H = H_e + H_n$. La condition de validité du traitement est :

$$E_{JT} \ll \text{levée de dégénérescence due à } H_{SO} + H_S$$

La valeur propre de l'hamiltonien $H_e + H_n$, qui correspond au vecteur propre $|Jt, n_\theta, n_\varepsilon\rangle$ est :

$$W(Jt, n_\theta, n_\varepsilon) = \mathcal{W}(Jt) + (n_\theta + n_\varepsilon + 1)\hbar\omega$$

$\mathcal{W}(Jt)$ est la valeur propre de l'hamiltonien électronique $H_e$ (chap. III) ; $(n_\theta + n_\varepsilon + 1)\hbar\omega$ est la valeur propre de $H_n$ limité à un oscillateur harmonique à deux dimensions (vibration de type E).

Les éléments de matrice de l'hamiltonien de perturbation $H_{JT}$ sont nuls entre les états vibroniques fondamentaux $|Jt\tau, 0, 0\rangle$. En effet, pour un oscillateur harmonique, l'opérateur Q est non nul, uniquement entre deux états dont les nombres quantiques diffèrent d'une unité. L'action du premier ordre de la perturbation est donc nulle. Il faut étendre le calcul au deuxième ordre de la perturbation pour trouver un effet non nul.

La correction d'énergie due au deuxième ordre est donnée par la formule :

$$\Delta W(Jt\tau) = \sum_{J't'\tau', n_\theta, n_\varepsilon} \frac{|\langle Jt\tau, 0, 0|H_{JT}|J't'\tau', n_\theta, n_\varepsilon\rangle|^2}{W(J't') - W(Jt) + (n_\theta + n_\varepsilon)\hbar\omega}$$

Dans cette formule, seules les valeurs ($n_\theta = 1$, $n_\varepsilon = 0$) et ($n_\theta = 0$, $n_\varepsilon = 1$) donnent des résultats non nuls. Le résultat de cette perturbation est valable seulement si :

$$\boxed{W(J't') - W(Jt) < \hbar\omega}$$

En utilisant les formules du paragraphe V-2, nous obtenons explicitement pour un niveau $^4T_1$ :

$$\Delta W(\Gamma_6) = -E_{JT}\left(\frac{1}{10}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_8(\frac{3}{2})) - W(\Gamma_6) + \hbar\omega} + \frac{9}{10}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) - W(\Gamma_6) + \hbar\omega}\right),$$

$$\Delta W(\Gamma_7) = -E_{JT}\left(\frac{9}{10}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_8(\frac{3}{2})) - W(\Gamma_7) + \hbar\omega} + \frac{1}{10}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) - W(\Gamma_7) + \hbar\omega}\right),$$

$$\Delta W(\Gamma_8(\tfrac{3}{2})) = -E_{JT}\left(\frac{9}{20}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_7) - W(\Gamma_8(\frac{3}{2})) + \hbar\omega} + \frac{1}{20}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8(\frac{3}{2})) + \hbar\omega} + \right.$$

$$\left. + \frac{8}{25} + \frac{9}{50}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) - W(\Gamma_8(\frac{3}{2})) + \hbar\omega}\right),$$

$$\Delta W(\Gamma_8(\tfrac{5}{2})) = -E_{JT}\left(\frac{1}{20}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_7) - W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) + \hbar\omega} + \frac{9}{20}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) + \hbar\omega} + \right.$$

$$\left. + \frac{9}{50}\frac{\hbar\omega}{W(\Gamma_8(\frac{3}{2})) - W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) + \hbar\omega} + \frac{8}{25}\right).$$

A cet ordre de perturbation, les modifications d'énergie sont proportionnelles à $E_{JT}$ (ou S). Dans les limites de validité de la perturbation, les effets sont assez faibles et ne peuvent pas entraîner de modifications importantes de la structure du niveau $^4T_1$.

- Effet Jahn-Teller fort

Nous utilisons, pour traiter le cas de l'effet Jahn-Teller fort, le formalisme introduit en 1965 par Ham /4 /. Ce formalisme est basé sur une méthode de perturbation où l'hamiltonien de départ est :
$H = H_0 + H_1 + H_c + H_{JT} + H_n$ et les autres hamiltoniens électroniques qui structurent les niveaux sont considérés comme perturbation $H_e$. La condition de validité du traitement est :

| $E_{JT} \gg$ levée de dégénérescence due aux hamiltoniens électroniques qui structurent le niveau |
|---|

Les solutions de l'hamiltonien de départ H ont été données dans le paragraphe V-3-c pour un triplet orbital.

Le principe de la méthode développée par Ham /4 / est d'affecter à chaque composante réelle (x, y ou z) du triplet orbital un oscillateur harmonique à deux dimensions déplacé dans le plan $Q_\theta$, $Q_\varepsilon$ (voir figure 42 ). Dans un tel système, les opérateurs électroniques de perturbation $\mathcal{O}_p$ vont être influencés par le recouvrement des fonctions d'onde des oscillateurs harmoniques :

$$\langle \psi | \mathcal{O}_p | \psi' \rangle = \langle \varphi | \mathcal{O}_p | \varphi' \rangle \times \langle \chi | \chi' \rangle$$

Les éléments de matrice diagonaux sur la base réelle ne sont pas modifiés, car le recouvrement vibrationnel $\langle \chi | \chi' \rangle$ se fait entre les fonctions d'onde du même oscillateur harmonique. Par contre, les éléments de matrice hors-diagonaux sur la base réelle sont réduits puisque le recouvrement entre des oscillateurs harmoniques déplacés est inférieur à l'unité.

La propriété d'être diagonal ou hors-diagonal pour un opératuer électronique agissant sur un triplet orbital ($T_1$ ou $T_2$) peut être reliée à la symétrie de l'opérateur. En symétrie cubique :

- les opérateurs de symétrie $A_1$, $A_2$ ou E sont totalement diagonaux sur la base réelle du triplet ;
- les opérateurs de symétrie $T_1$ ou $T_2$ sont totalement hors-diagonaux sur la base réelle du triplet.

A partir de ces considérations, Ham /4 //48/ a démontré que pour le premier ordre de perturbation d'un opérateur :

- les éléments diagonaux sur la base réelle (ou les parties de symétrie $A_1$, $A_2$ et E de l'opérateur) ne sont pas réduits, alors que
- les éléments hors-diagonaux sur la base réelle (ou les parties $T_1$ ou $T_2$ de l'opérateur) sont réduits du facteur $K(T) = e^{-(3/2)S}$.

Pour un opérateur électronique, Ham /4 / a aussi considéré les effets, sur l'état fondamental du triplet, qui sont dus aux interactions avec les niveaux vibroniques excités. Nous avons au second ordre de perturbation sur la base réelle :

$$\sigma_p^2 = \sum_{\substack{k \neq i,j \\ n_{\theta k},\, n_{\varepsilon k}}} \frac{\langle \varphi_i, {}^0\theta_i, {}^0\varepsilon_i | \sigma_p | \varphi_k, {}^n\theta_k, {}^n\varepsilon_k \rangle \langle \varphi_k, {}^n\theta_k, {}^n\varepsilon_k | \sigma_p | \varphi_j, {}^0\theta_j, {}^0\varepsilon_j \rangle}{(n_{\theta k} + n_{\varepsilon k})\hbar\omega}$$

Si l'opérateur électronique $\sigma_p$ est diagonal (donc de symétrie $A_1$, $A_2$ et E), ce second ordre de perturbation est nul.

Si l'opérateur électronique $\sigma_p$ est non diagonal (c'est-à-dire de symétrie $T_1$ et $T_2$), nous avons sur la base réelle :

$$\langle \Psi_i | \sigma_p^2 | \Psi_j \rangle = -\frac{f_a}{\hbar\omega} \langle \varphi_i | \sigma_p | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \sigma_p | \varphi_j \rangle \quad \text{avec } j \neq i,\ k \neq i \text{ et } k \neq j$$

$$\langle \Psi_i | \sigma_p^2 | \Psi_i \rangle = -\frac{f_b}{\hbar\omega} \langle \varphi_i | \sigma_p | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \sigma_p | \varphi_i \rangle \quad \text{avec } j \neq i$$

où
$$\left.\begin{aligned} f_a &= e^{-3S}\, G\left(\tfrac{3}{2} S\right) \\ f_b &= e^{-3S}\, G(3S) \end{aligned}\right\} \text{ avec } G(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{x^n}{n \cdot n!} \quad .$$

Leung et Kleiner /71/ ont, à partir des seules considérations de symétrie, confirmé les relations entre les différents coefficients de réduction. Dans le cas d'un triplet orbital couplé au mode de symétrie E, ils ont montré que :

$$K(E) = 1 \qquad \text{et} \qquad K(T_1) = K(T_2)$$

Le comportement d'une perturbation au second ordre, qui fait intervenir d'autres niveaux que le triplet étudié, a été considéré par Sturge / 6 /. Il a montré que si les écarts entre le triplet de départ et les multiplets intermédiaires sont grands devant $\hbar\omega$, la structure vibronique des niveaux intermédiaires n'intervient pas. La perturbation au deuxième ordre se comporte comme une perturbation au premier ordre.

La figure 43 représente les fonctions K (T), $f_a$ et $f_b$ en fonction de S.

Dans ce travail, les hamiltoniens de perturbations étudiés sont celui de l'interaction spin-orbite $H_{SO}$ et celui des contraintes uniaxiales $H_S$.

L'hamiltonien $H_S$ utilisé a été limité aux seuls termes de symétrie $A_1$ et E. Cet hamiltonien ne sera donc pas réduit par le couplage au mode E.

Le cas de l'hamiltonien $H_{SO}$ est différent, car il est de symétrie $T_1$. Le premier ordre de $H_{SO}$ est donc réduit par K (T). Le second ordre de $H_{SO}$ devient avec la condition $W(^4T) - W(Sh) \gg \hbar\omega$ :

- pour les éléments de matrice diagonaux :

$$\langle {}^4T_i, 0,0 | H_{SO}^2 | {}^4T_i, 0,0 \rangle = -\frac{f_b}{\hbar\omega} \sum_{j \neq i} \langle {}^4T_i | H_{SO} | {}^4T_j \rangle \langle {}^4T_j | H_{SO} | {}^4T_i \rangle + \sum_{Sh} \frac{\langle {}^4T_i | H_{SO} | Sh \rangle \langle Sh | H_{SO} | {}^4T_i \rangle}{W(^4T) - W(Sh)}$$

i, j représentent les composantes réelles de $T_1$ ou $T_2$ ;

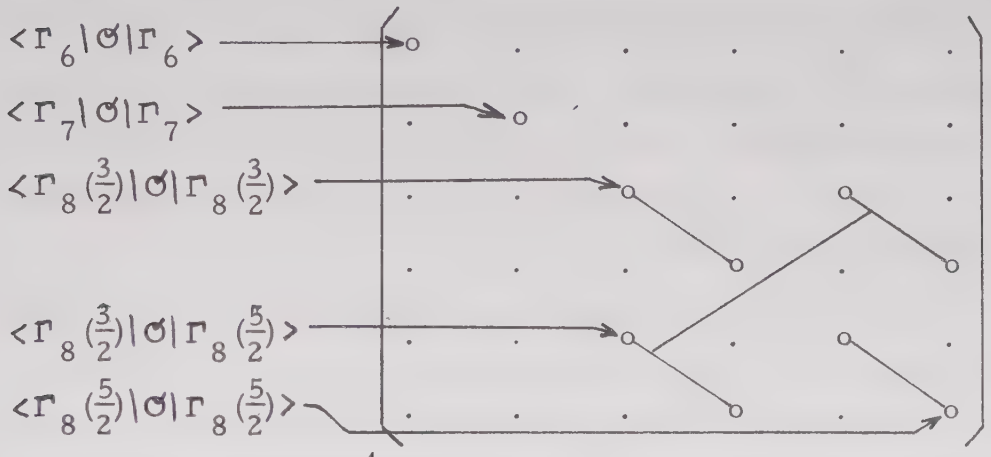
- pour les éléments de matrice hors-diagonaux, nous avons :

$$\langle {}^4T_i, 0,0 | H_{SO}^2 | {}^4T_j, 0,0 \rangle = -\frac{f_a}{\hbar\omega} \langle {}^4T_i | H_{SO} | {}^4T_k \rangle \langle {}^4T_k | H_{SO} | {}^4T_j \rangle + K(T) \sum_{Sh} \frac{\langle {}^4T_i | H_{SO} | Sh \rangle \langle Sh | H_{SO} | {}^4T_j \rangle}{W(^4T) - W(Sh)}$$

$i \neq j \neq k$ représentent les 3 composantes réelles de $T_1$ ou $T_2$.

Pour appliquer ces formules, il est nécessaire de connaître les matrices de $H_{SO}^2$ sur la base réelle. Or, dans le chapitre III, nous les avons exprimées sur la base $|Sh, Jt\tau\rangle$ du groupe double $Td^*$. La méthode

généralement employée pour résoudre cette ambiguité est d'utiliser la technique des opérateurs équivalents de Kanamori /72/. Pour notre part, nous avons préféré chercher pour chaque élément de matrice écrit sur la base $|ShJt\zeta>$ les contributions diagonales et hors-diagonales. Nous avons considéré le cas d'un opérateur électronique $\mathcal{O}$ qui sur la base $\left\{\Gamma_6 \pm \frac{1}{2},\ \Gamma_7 \pm \frac{1}{2},\ \Gamma_8(\frac{3}{2}) \pm \frac{1}{2},\ \Gamma_8(\frac{3}{2}) \mp \frac{3}{2},\ \Gamma_8(\frac{5}{2}) \pm \frac{1}{2},\ \Gamma_8(\frac{5}{2}) \mp \frac{3}{2}\right\}$ a la forme suivante :




Pour un niveau $^4T_1$, nous avons obtenu les contributions diagonales de l'opérateur $\mathcal{O}$, suivantes :

$$<\Gamma_6|\mathcal{O}|\Gamma_6>_{diag} = \frac{1}{3}<\Gamma_6|\mathcal{O}|\Gamma_6> + \frac{1}{15}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})> + \frac{3}{5}<\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})> + \frac{2}{5}\ \Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>\ ,$$

$$<\Gamma_7|\mathcal{O}|\Gamma_7>_{diag} = \frac{1}{3}<\Gamma_7|\mathcal{O}|\Gamma_7> + \frac{3}{5}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})> + \frac{1}{15}<\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})> - \frac{2}{5}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>\ ,$$

$$<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})>_{diag} = \frac{1}{30}<\Gamma_6|\mathcal{O}|\Gamma_6> + \frac{3}{10}<\Gamma_7|\mathcal{O}|\Gamma_7> + \frac{41}{75}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})> + \frac{3}{25}<\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})> - \frac{8}{25}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>\ ,$$

$$<\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>_{diag} = \frac{3}{10}<\Gamma_6|\mathcal{O}|\Gamma_6> + \frac{1}{30}<\Gamma_7|\mathcal{O}|\Gamma_7> + \frac{3}{25}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})> + \frac{41}{75}<\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})> + \frac{8}{25}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>\ ,$$

$$<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>_{diag} = +\frac{1}{10}<\Gamma_6|\mathcal{O}|\Gamma_6> - \frac{1}{10}<\Gamma_7|\mathcal{O}|\Gamma_7> - \frac{4}{25}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})> + \frac{4}{25}<\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})> + \frac{6}{25}<\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|\mathcal{O}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})>\ .$$

Les contributions hors-diagonales de ce même opérateur $\mathcal{O}$ sont données simplement par :

$$\langle Jt\zeta | \mathcal{O} | J't\zeta \rangle_{\text{hors-diag}} = \langle Jt\zeta | \mathcal{O} | J't\zeta \rangle - \langle Jt\zeta | \mathcal{O} | J't\zeta \rangle_{\text{diag}} .$$

Cette méthode de calcul est directement applicable au deuxième ordre de l'interaction spin-orbite $H_{SO}^2$. Nous l'appliquerons sur l'opérateur résultant de la somme des contributions de tous les multiplets de la configuration $d^5$ qui est donnée dans la table IV.

Il est important de connaître, dans le modèle de Ham, le comportement des forces d'oscillateur. Pour les transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4T$ qui nous intéressent, la transition électronique s'effectue à partir du niveau fondamental de symétrie orbitale $A_1$ qui n'est pas sensible à l'effet Jahn-Teller. Il en résulte que l'oscillateur harmonique associé au niveau électronique $^6A_1$ n'est pas déplacé dans le plan $Q_\theta$, $Q_\varepsilon$ comme le montre la figure 44. On remarque sur la figure 42 que le déplacement des oscillateurs harmoniques associés aux composantes réelles du triplet orbital est toujours égal en module à $V/\mu\omega^2$.

Le recouvrement vibrationnel avec le niveau $^6A_1$ ne dépend donc pas de la composante du triplet orbital. Ce recouvrement est représenté sur la figure 44, il a été calculé par Gélineau /73/ :

$$K(f.o.) = e^{-S/2}.$$

Nous en concluons qu'un effet Jahn Teller fort ne peut pas modifier les forces d'oscillateurs relatives des transitions $A_1 \rightarrow T$.

- Limite du Jahn-Teller fort

Sous effet Jahn-Teller fort, lorsque $S \rightarrow \infty$, pour l'interaction spin-orbite :

- le premier ordre est complètement réduit, car $K(T) \rightarrow 0$ ;
- le second ordre dû aux interactions avec les niveaux vibroniques excités est aussi fortement réduit car $f_a \rightarrow 0$ et $f_b \rightarrow 1/3S$ ;
- seul le second ordre qui est dû aux interactions avec les autres multiplets n'est pas totalement réduit.

Dans ce cas, seule la partie diagonale de $H^2_{SO}$ reste active. L'opérateur $H^2_{SO}$ qui résulte d'un effet Jahn-Teller très fort est donc totalement diagonal sur la base réelle. Pour trouver la limite de $H^2_{SO}$, posons : $\langle \Gamma_i | \sigma | \Gamma_j \rangle_{diag} = \langle \Gamma_i | \sigma | \Gamma_j \rangle$ dans les formules du paragraphe précédent. Nous obtenons un système linéaire. Si nous considérons comme origine l'énergie du niveau $\Gamma_6$ et posons l'écart d'énergie entre les niveaux $\Gamma_7$ et $\Gamma_6$ égal à $\Delta$, nous obtenons la forme de l'opérateur $H^2_{SO}$ correspondant au cas d'un effet Jahn-Teller très fort sur un niveau $^4T_1$ :

$$H^2_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & . & . & . & . & . \\ . & \Delta & . & . & . & . \\ . & . & \frac{9}{10}\Delta & . & \frac{3}{10}\Delta & . \\ . & . & . & \frac{9}{10}\Delta & . & \frac{3}{10}\Delta \\ . & . & \frac{3}{10}\Delta & . & \frac{1}{10}\Delta & . \\ . & . & . & \frac{3}{10}\Delta & . & \frac{1}{10}\Delta \end{pmatrix}$$

Cet opérateur donne le schéma d'énergie suivant pour un niveau $^4T_1$ :

composante $m_s$ associée au puits $T_z$ : $\mp\frac{3}{2}$ et $\pm\frac{1}{2}$, séparés par $\Delta$

$\Gamma_7$ et $\left(\frac{3}{\sqrt{10}}|\Gamma_8(\frac{3}{2})\rangle - \frac{1}{\sqrt{10}}|\Gamma_8(\frac{5}{2})\rangle\right)$

$\Gamma_6$ et $\left(\frac{1}{\sqrt{10}}|\Gamma_8(\frac{3}{2})\rangle + \frac{3}{\sqrt{10}}|\Gamma_8(\frac{5}{2})\rangle\right)$

avec $\Delta = W(\Gamma_7) - W(\Gamma_6) =$

$$-\frac{1}{3}\langle\Gamma_6|H^2_{SO}|\Gamma_6\rangle + \frac{1}{3}\langle\Gamma_7|H^2_{SO}|\Gamma_7\rangle + \frac{8}{15}\langle\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|H^2_{SO}|\Gamma_8(\tfrac{3}{2})\rangle - \frac{8}{15}\langle\Gamma_8(\tfrac{5}{2})|H^2_{SO}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})\rangle - \frac{4}{5}\langle\Gamma_8(\tfrac{3}{2})|H^2_{SO}|\Gamma_8(\tfrac{5}{2})\rangle .$$

Les formules ci-dessus sont applicables aux niveaux $^4T_2$ en inversant les notations $\Gamma_6$ et $\Gamma_7$ (c'est donc le niveau $\Gamma_7$ qui devient origine d'énergie).

La structure des niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ se réduit donc à deux groupes de niveaux dans le cas d'un effet Jahn-Teller très fort. La séparation entre les deux groupes de niveaux ($\Delta$) ne dépend pas de l'énergie du phonon $\hbar\omega$.

D'après le paragraphe précédent, les forces d'oscillateur sont réduites du facteur K (f.o.). Les forces d'oscillateur relatives deviennent sous effet Jahn-Teller très fort, les mêmes pour les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ :

| raies du $^4T_1$ | forces d'oscillateur relatives | raies du $^4T_2$ |
|---|---|---|
| $\Gamma_7$ et $\frac{3}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{3}{2})> - \frac{1}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{5}{2})>$ | 11 | $\Gamma_6$ et $\frac{3}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{3}{2})> - \frac{1}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{5}{2})>$ |
| $\Gamma_6$ et $\frac{1}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{3}{2})> + \frac{3}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{5}{2})>$ | 9 | $\Gamma_7$ et $\frac{1}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{3}{2})> + \frac{3}{\sqrt{10}}\|\Gamma_8(\frac{5}{2})>$ |

## V - 4 COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

### V - 4 - a : Choix de la fréquence du phonon effectif

De nos expériences, nous avons conclu que seules les déformations de symétrie E étaient actives. Nous avons donc besoin de connaître les phonons qui présentent la symétrie E sur le site ponctuel du zinc. Loudon /74/ a donné pour une structure blende cubique la décomposition dans le groupe ponctuel Td des phonons de bords de zone, l'origine de la zone de Brillouin étant un site zinc. Les énergies des phonons de bords de zone ont été déterminées à partir d'expériences de diffraction inélastique des neutrons par Hennion et al. /75/ pour ZnSe et par Vagelatos et al. /76/ pour ZnS. La table suivante résume tous ces résultats :

| Phonon | Représentations de Td (site zinc) d'après /74/ | Energie du phonon de ZnSe, d'après /75/ -($cm^{-1}$) | Energie du phonon de ZnS , d'après /76/ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| TA (X) | $T_1 + T_2$ | 70 | 90 |
| LA (X) | $T_2$ | 194 | 211 |
| TO (X) | $T_1 + T_2$ | 213 | 316 |
| LO (X) | $A_1 + E$ | 219 | 330 |
| TA (L) | $E + T_1 + T_2$ | 57 | 70 |
| LA (L) | $A_1 + T_2$ | 166 | 195 |
| TO (L) | $E + T_1 + T_2$ | $\sim$ 234 | 289 |
| LO (L) | $A_1 + T_2$ | $\sim$ 234 | 337 |

Nous remarquons que dans le cristal pur, les seuls phonons qui présentent localement la symétrie E, sont : le longitudinal optique au point X (LO (X)), le transverse acoustique au point L (TA (L)) et le transverse optique au point L (TO (L)).

De plus, Vasil'ev et al/77/ont calculé les densités d'état des phonons du sulfure de zinc ainsi que leurs projections sur les représentations du groupe du tétraèdre. Pour la représentation E, la densité d'état des phonons acoustiques est environ 5 fois plus faible que celle des phonons des branches optiques. Nous en concluons que les phonons des branches acoustiques ne doivent pas être négligés. Ceci est vérifié sur les spectres de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ qui est la plus fortement couplée au mode E : ils présentent aussi bien pour ZnSe (fig. 13 ) que pour ZnS (fig.18) des répliques à phonons intenses à seulement 50 $cm^{-1}$ au-dessus des raies sans phonon.

Dans la littérature, les auteurs utilisent une grande variété de fréquences de phonons effectifs de symétrie E. La table suivante en donne quelques exemples pour les composés II-VI :

| Matériau | Phonons utilisés ($cm^{-1}$) | Expériences interprétées | Auteurs |
|---|---|---|---|
| $ZnS : Fe^{2+}$ | 300 et 100 | Optique | Ham et Slack /78/ |
| $ZnS : Cu^{2+}$ | 300 | Optique et RPE | Clerjaud et Gélineau/79, 80/ |
| $ZnS : Co^{2+}$ | 300 et 80 | Optique | Koidl et al. /81/ |
| II-VI avec $Cr^{2+}$ | ZnS : 91 | Optique | Vallin et al. /82/ |
| | ZnSe : 69(a) | Optique | Kaminska et al. /83/ |
| | ZnTe : 67 | Optique | (a) Nygren et al. /84/ |
| | CdS : 68 | RPE | Vallin et al. /85/ |
| | CdTe : < 50 | RPE | |
| $ZnSe : Co^{2+}$ | 72 | Optique | Uba et Baranowski /86/ |

En conclusion, nous utiliserons comme énergie pour les énergies des phonons effectifs :

240 et 60 $cm^{-1}$ pour ZnSe et 300 et 70 $cm^{-1}$ pour ZnS.

V - 4 - b : Interprétation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$

- Cas de ZnSe : $Mn^{2+}$

Dans le cas de ZnSe : $Mn^{2+}$, la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ se compose de seulement deux raies séparées par 11,5 $cm^{-1}$ (fig. 13 ).

Nous avons tracé sur la figure 45 le comportement de la structure fine du niveau $^4T_1$ lors d'un couplage avec un phonon effectif de symétrie E et d'énergie $\hbar\omega$ = 240 $cm^{-1}$. Nous observons deux groupes de niveaux séparés d'une dizaine de $cm^{-1}$ pour $S \geqslant 2$ uniquement. Le cas du couplage avec un phonon de basse énergie de symétrie E ($\hbar\omega$ = 60 $cm^{-1}$) est représenté sur la figure 46. Le comportement est semblable à celui obtenu avec le phonon de plus haute énergie (figure 45); c'est toujours pour $S \geqslant 2$ que nous trouvons deux groupes de niveaux séparés de 10 $cm^{-1}$ environ.

Cette réduction de la structure du $^4T_1$ en seulement deux groupes correspond à la limite de l'effet Jahn-Teller fort qui a été envisagé dans le paragraphe précédent. Le calcul théorique donne un écart entre les deux groupes de niveaux de 11,5 $cm^{-1}$ ($\Delta$ = - 11,52 $cm^{-1}$) en parfait accord avec l'expérience.

Le comportement en pression d'un tel système est représenté sur la figure 47 pour une déformation de symétrie E. Tous les effets sont linéaires, le système se décompose sous l'action de la contrainte en deux paquets de deux groupes de niveaux. Les expériences sous contraintes uniaxiales présentent un tel comportement, comme nous l'avons vu dans le chapitre II (figures 15 et 16).

Il nous est ainsi possible, dans l'hypothèse d'un effet Jahn-Teller très fort, d'expliquer la structure et les effets des contraintes uniaxiales sur le niveau $^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$.

Des expériences sous contraintes uniaxiales parallèles aux axes [001] et [110] nous obtenons, en utilisant les constantes d'élasticité données par Lee /87/ à 0 K ($s_{11}$ = 2,02 · $10^{-12}$ $cm^2$/dyne et $s_{12}$ = - 0,75 · $10^{-12}$ $cm^2$/dyne), les paramètres suivants :

- $V'_E\ (^4T_1)$ = - 10 900 $cm^{-1}$/unité de déformation,
  correspondant à $\langle {}^4T_1 \| \mathcal{O}(E) \| {}^4T_1 \rangle$ = - 18 900 $cm^{-1}$/u.d.
- $V'_{A_1}(^4T_1)$ = 19 000 $cm^{-1}$/unité de déformation ; cette dernière valeur correspondant à la différence entre les effets sur le niveau $^4T_1$ et les effets sur le niveau $^6A_1$.

Les effets théoriques utilisant ces valeurs des paramètres sont reportés sur les figures 15 et 16 qui représentent les résultats expérimentaux.

Des expériences où la pression a été appliquée parallèlement à l'axe [111] nous obtenons une valeur du couplage à la déformation $A_1$ inférieure de 13 % à celle proposée ci-dessus : $V'_{A_1}\ (^4T_1)$ = 16 500 $cm^{-1}$/u.d. Cette différence entre les couplages au mode $A_1$ a déjà été observée dans l'interprétation de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$ de ZnS : $Mn^{2+}$ (voir paragraphe IV-1).

La réplique assistée par phonons à 50 $cm^{-1}$ des raies sans phonon (figure 13) permet de conclure que le couplage se fait surtout avec les phonons de basse énergie.

- Cas de ZnS : $Mn^{2+}$

Dans le cas de ZnS : $Mn^{2+}$, la structure fine de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ se compose de deux raies séparées de 10 $cm^{-1}$ (fig. 18).

Le comportement théorique sous effet Jahn-Teller est sensiblement le même que celui de ZnSe : $Mn^{2+}$ (figures 45 et 46). Les phonons effectifs sont d'énergie $\hbar\omega$ = 300 ou 70 $cm^{-1}$. Pour trouver deux groupes de raies séparées de 10 $cm^{-1}$, il nous faut nous placer dans le cas d'un effet Jahn-Teller très fort $S > 2$. A la limite nous obtenons théoriquement deux groupes de niveaux séparés de 11,1 $cm^{-1}$ ($\Delta$ = - 11,06 $cm^{-1}$) au lieu des 10 $cm^{-1}$ observés, ce qui est en excellent accord.

Le comportement sous contraintes uniaxiales est aussi comme dans le cas de ZnSe : $Mn^{2+}$ en accord avec la théorie. Avec les coefficients d'élasticité du ZnS donnés par Zarembovitch /56/ à 0 K, nous obtenons les paramètres suivants :

- A partir des expériences avec $\vec{P} // [1\bar{1}0]$ :

$V'_E ({}^4T_1) = -\ 10\,700\ cm^{-1}$/unité de déformation, ce qui correspond à $\langle {}^4T_1 \| \sigma(E) \| {}^4T_1 \rangle = -\ 18\,500\ cm^{-1}$/u.d.

et $V'_{A_1} ({}^4T_1) = 23\,300\ cm^{-1}$/u.d., cette valeur est relative au niveau ${}^6A_1$.

- A partir des expériences avec $\vec{P} // [111]_W$, nous obtenons :

$V'_{A_1} ({}^4T_1) = 18\,800\ cm^{-1}$/u.d. ; cette valeur est inférieure de 20 % à la valeur obtenue pour $\vec{P} // [1\bar{1}0]$ comme dans le cas de la transition ${}^6A_1 \longrightarrow {}^4E$ de ZnS : $Mn^{2+}$.

Comme pour ZnSe, la présence d'une raie assistée par phonons à $50\ cm^{-1}$ (fig. 18) démontre le couplage préférentiel aux phonons de basse énergie.

V - 4 - c : Etude de la transition ${}^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$

Pour la transition ${}^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$, nous trouvons expérimentalement deux raies séparées de $10\ cm^{-1}$ (fig. 22).

La figure 48 représente les énergies théoriques des niveaux en fonction du paramètre S lors du couplage à un phonon effectif de symétrie E et d'énergie $\hbar\omega = 240\ cm^{-1}$.

Pour trouver deux paquets de niveaux séparés de la valeur expérimentale, nous devons nous placer à S = 1,5 environ. Le paquet du bas est alors constitué des niveaux $\Gamma_6$ et $\Gamma_8(\frac{5}{2})$, celui du haut des niveaux $\Gamma_7$ et $\Gamma_8(\frac{3}{2})$. Le comportement de ce système sous l'effet d'une déformation de symétrie $E_\theta$ est reporté sur la figure 49. Les dégénérescences des deux raies observées devraient alors être levées par l'application d'une contrainte engendrant des déformations de symétrie E ($P // [001]$ et $P // [110]$ entre autres). Or, expérimentalement seule la raie de plus basse énergie se dédouble sous l'action des contraintes (fig. 23 à 26). Cette interprétation est à rejeter, car en totale contradiction avec les expériences sous contraintes uniaxiales.

Une autre interprétation pourrait être envisagée dans le cas d'un effet Jahn-Teller fort ($S > 4$) qui fait apparaître deux groupes de niveaux séparés

de 3 $cm^{-1}$ ($\Delta = -2,91\ cm^{-1}$) ; Cette valeur pourrait être augmentée jusqu'à 10 $cm^{-1}$ en modifiant notablement le deuxième ordre du spin-orbite qui gouverne le comportement sous effet Jahn-Teller fort. Le comportement de ce système sous contraintes E serait le même que celui utilisé pour le niveau $^4T_1$ (fig. 47). Les contraintes uniaxiales parallèles aux axes [001] et [110] devraient lever les dégénérescences des deux raies contrairement à ce qui a été observé expérimentalement (fig. 23 à 26). Il ne nous est donc pas possible d'expliquer le comportement de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ avec un phonon de 240 $cm^{-1}$.

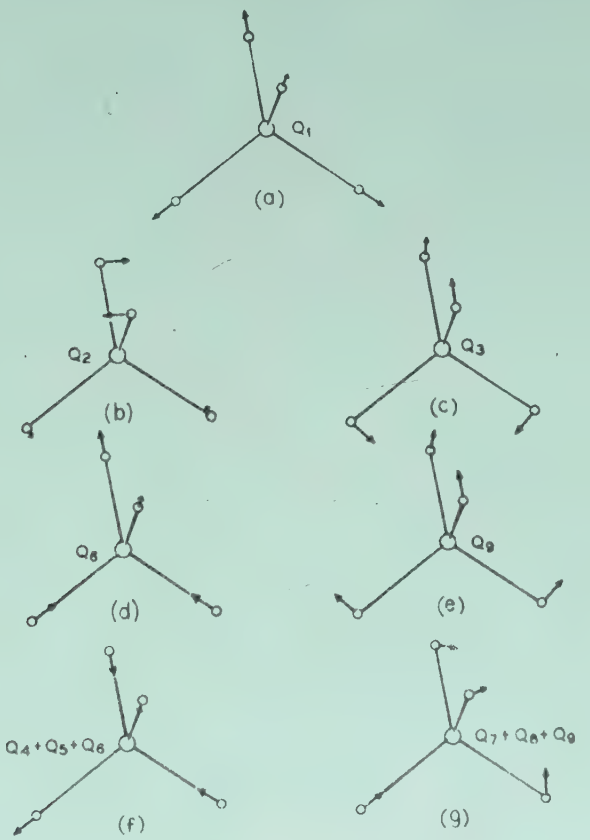
Considérons maintenant le cas d'un phonon effectif d'énergie $\hbar\omega = 60\ cm^{-1}$ et de symétrie E. La figure 50 donne les énergies des composantes de la structure fine du niveau $^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors du couplage avec ce phonon de basse énergie. Le comportement est semblable à celui observé avec le phonon de plus haute énergie $\hbar\omega = 240\ cm^{-1}$ (fig. 48). Nous trouvons deux groupes de niveaux pour S = 1,5 ainsi que pour S > 3 qui, comme avec le phonon de 240 $cm^{-1}$, ne permettent pas d'expliquer le comportement sous déformations.

Sur la figure 50, nous observons que l'effet Jahn-Teller croise (pour S > 0,2) les niveaux $\Gamma_6$ et $\Gamma_8(\frac{5}{2})$. Le niveau $\Gamma_8(\frac{5}{2})$ devient celui de plus basse énergie alors que le niveau $\Gamma_6$ se place plusieurs $cm^{-1}$ au-dessus. Ceci permet d'expliquer qu'expérimentalement le niveau de basse énergie est dégénéré et pas celui qui se trouve 10 $cm^{-1}$ au-dessus (fig. 23 à 26), mais devrait apparaître sur le spectre une raie à plus haute énergie (correspondant à la transition vers le niveau $\Gamma_8(\frac{3}{2})$ ) plus intense que celle du niveau $\Gamma_6$. Une telle raie n'étant pas observée, nous en concluons que le choix d'une fréquence plus basse du phonon ne permet toujours pas d'expliquer les résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux sur la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ du ZnS : $Mn^{2+}$ étant difficilement exploitables, compte tenu de la largeur des raies, nous ne proposerons d'interprétation de cette transition que lorsque la même transition du ZnSe : $Mn^{2+}$ sera expliquée.

(A)

(B)




| | | |
|---|---|---|
| $Q_1$ | $\alpha_1$ | $(z_1 + z_2 + z_3 + z_4)/2$ |
| $Q_2$ | $\epsilon(v)$ | $(y_1 - y_2 - y_3 + y_4)/2$ |
| $Q_3$ | $\epsilon(u)$ | $(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)/2$ |
| $Q_4$ | $\tau_2^a(\xi)$ | $(z_1 - z_2 + z_3 - z_4)/2$ |
| $Q_5$ | $\tau_2^a(\eta)$ | $(z_1 + z_2 - z_3 - z_4)/2$ |
| $Q_6$ | $\tau_2^a(\zeta)$ | $(z_1 - z_2 - z_3 + z_4)/2$ |
| $Q_7$ | $\tau_2^b(\xi)$ | $(-x_1 - x_2 + x_3 + x_4)/4 + 3^{1/2}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4)/4$ |
| $Q_8$ | $\tau_2^b(\eta)$ | $(-x_1 + x_2 - x_3 + x_4)/4 + 3^{1/2}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)/4$ |
| $Q_9$ | $\tau_2^b(\zeta)$ | $(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)/2$ |

Fig. 41 : A) Définition des coordonnées de déplacement de la molécule $AY^4$ d'après Sturge /6/.
B) Coordonnées normales de vibration de la molécule $AY^4$ d'après Sturge /6/.

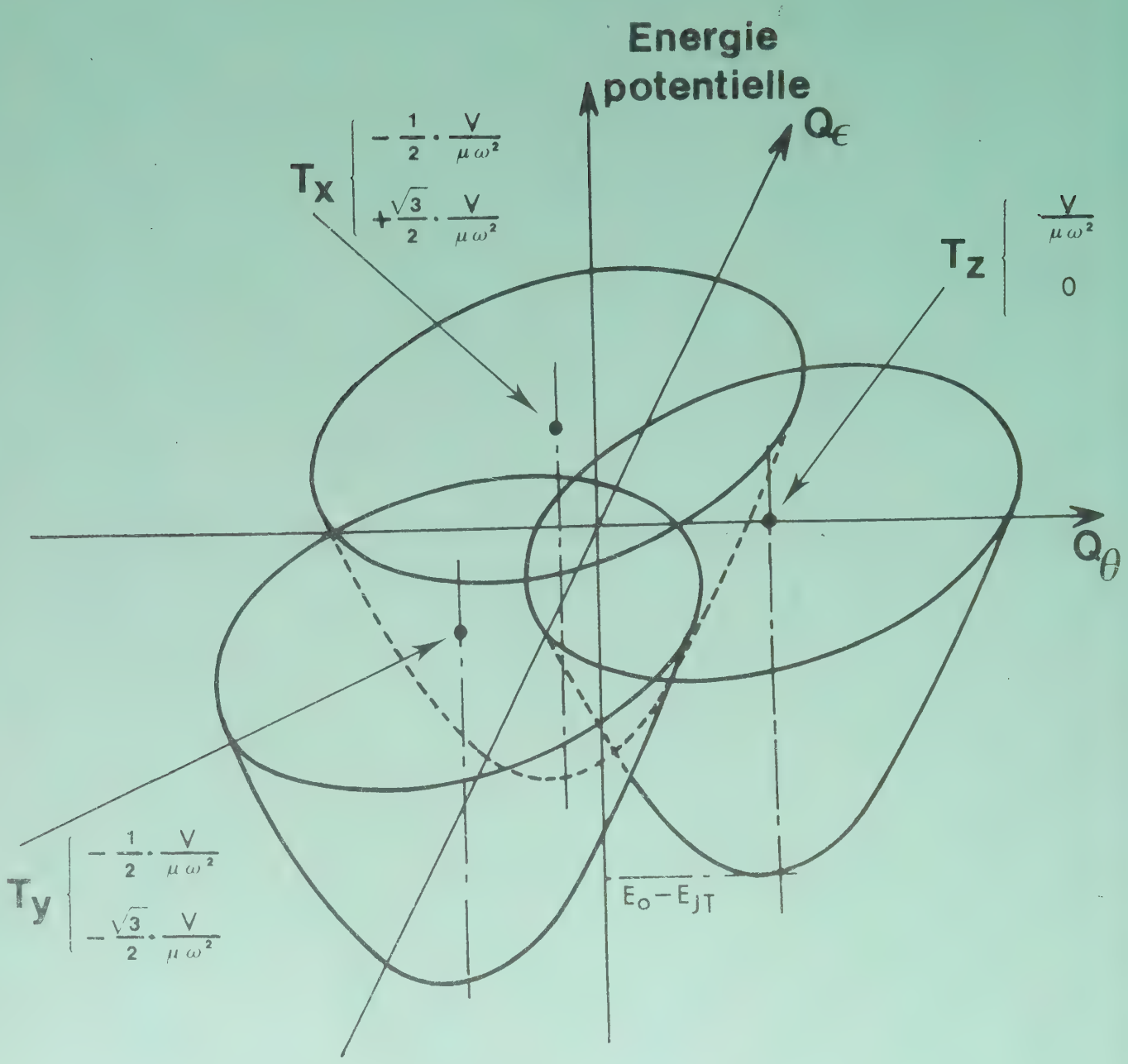



Fig. 42 : Effet Jahn-Teller dans un triplet orbital dont la dégénérescence n'est pas levée (couplage au mode de vibration de symétrie E). A chaque composante réelle de la partie électronique ($T_x$ , $T_y$ ou $T_z$) est associé un oscillateur harmonique à deux dimensions déplacé dans le plan $Q_\theta$, $Q_\varepsilon$. $E_0$ représente l'énergie du triplet électronique sans effet Jahn-Teller. $E_{JT} = V^2/2\mu\omega^2$ est l'énergie Jahn-Teller.

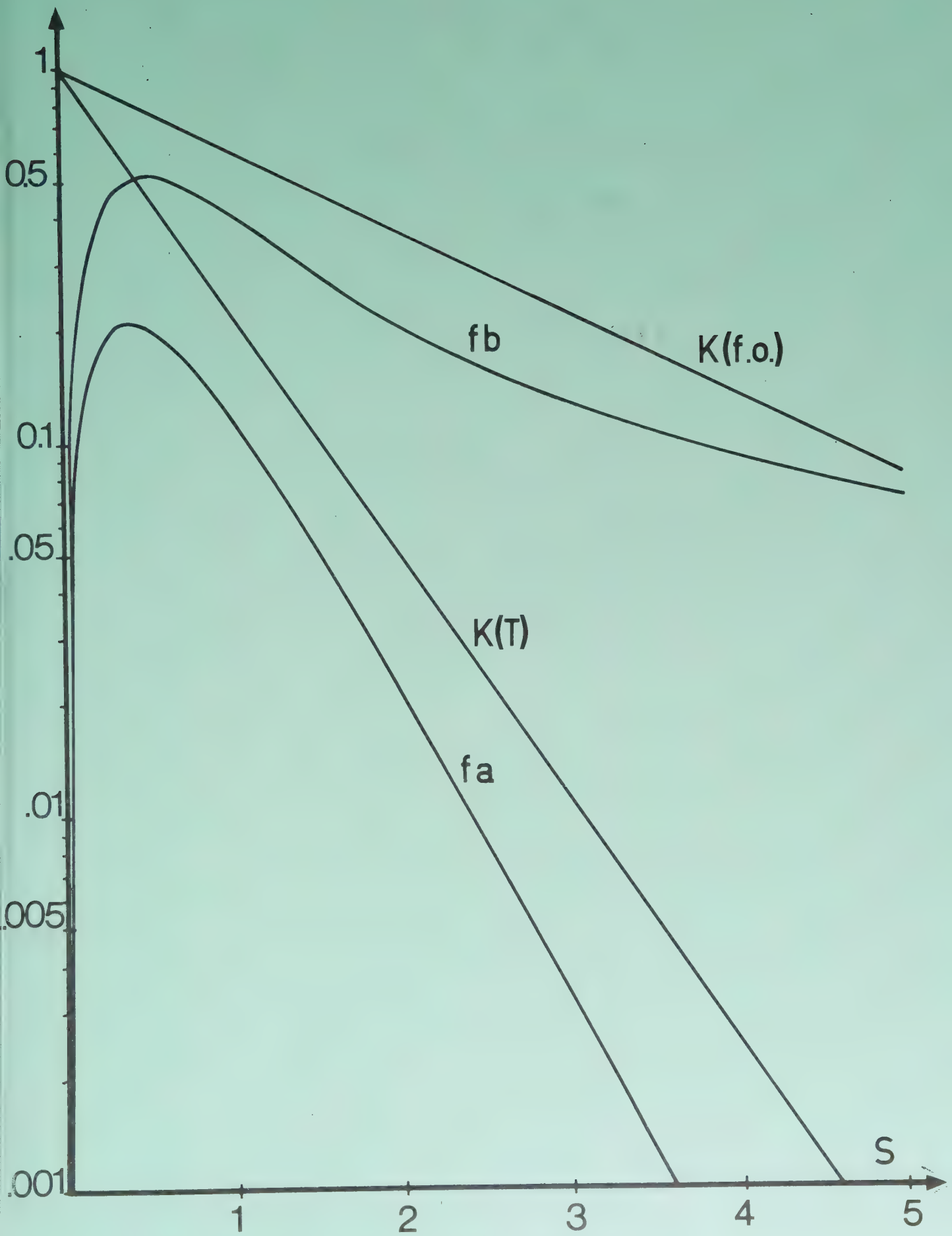



Fig. 43 : Fonctions fa, fb, k(T) et k(f. o. ) correspondant au couplage d'un triplet orbital au mode de vibration de symétrie E.

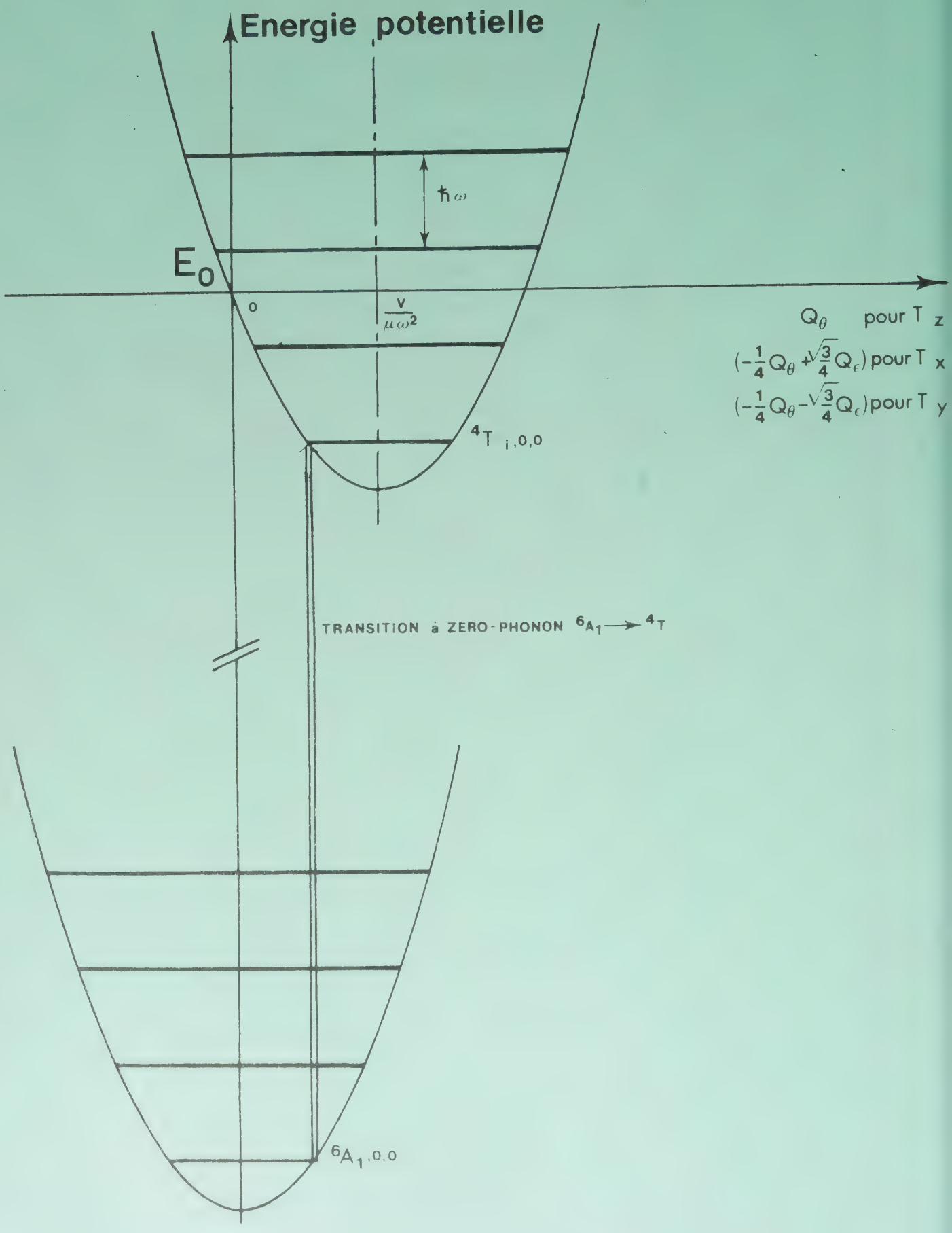



Fig. 44 . Recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des niveaux $^6A_1$ et $^4T$ lors de la transition, dans le cas d'un effet Jahn-Teller fort.

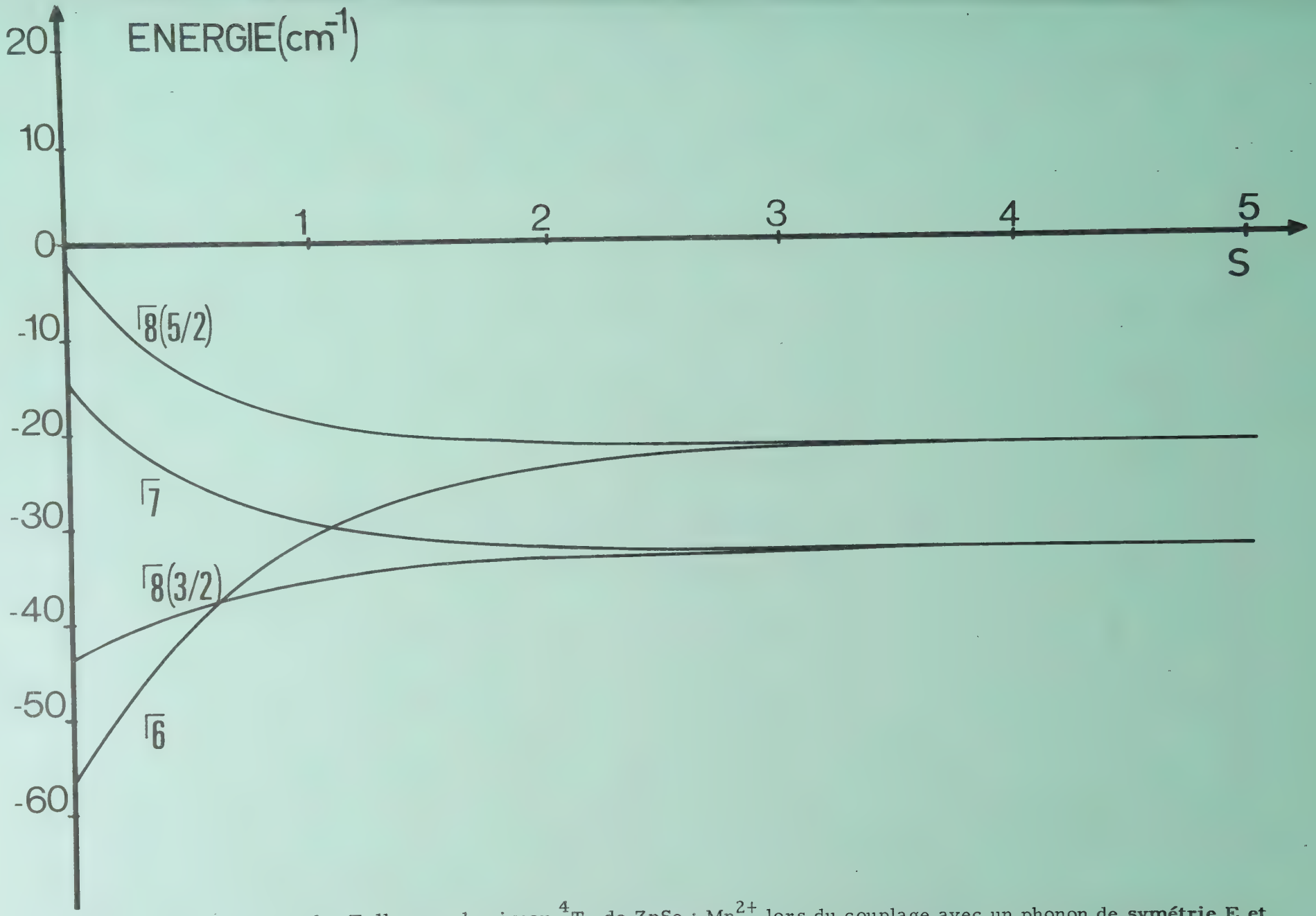



Fig. 45 : Effet Jahn-Teller sur le niveau $^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors du couplage avec un phonon de **symétrie E et** d'énergie $\hbar\omega = 240\ cm^{-1}$.

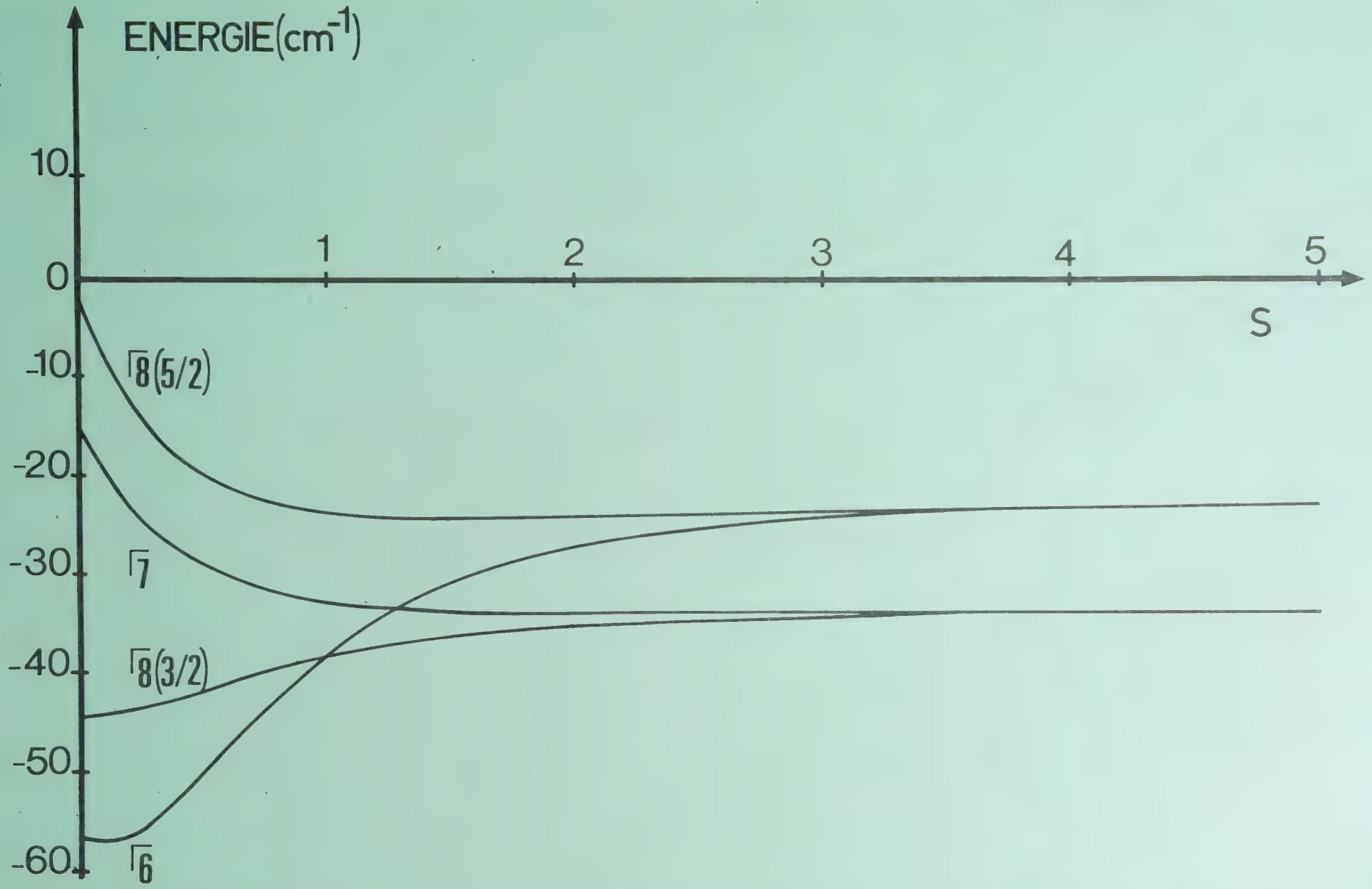



Fig. 46 : Effet Jahn-Teller sur le niveau $^4T_1$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors du couplage avec un phonon de symétrie E et d'énergie $\hbar\omega = 60\ cm^{-1}$.

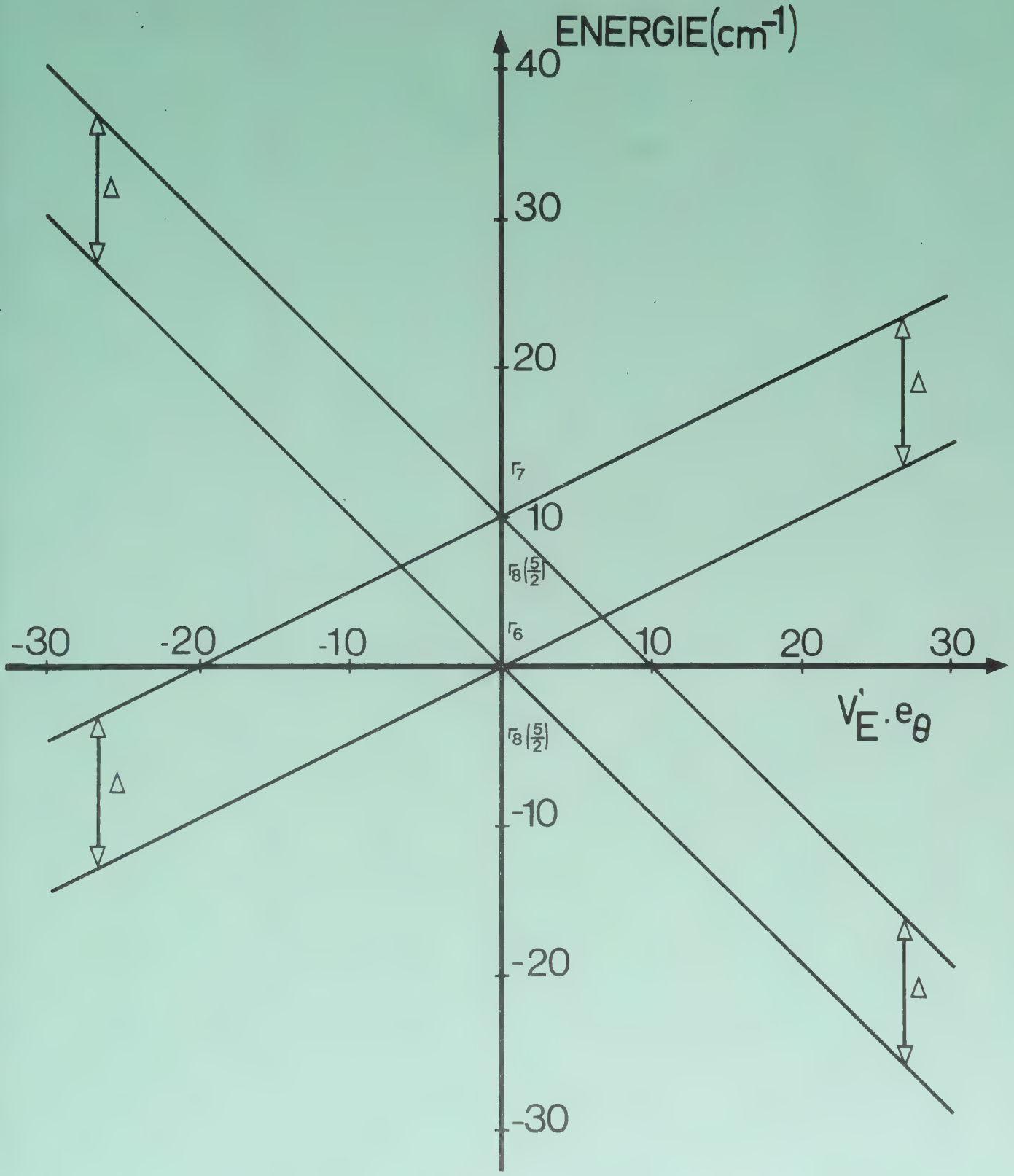



Fig. 47 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $E_\theta$ sur un triplet orbital soumis à un effet Jahn-Teller très fort qui réduirait sa structure fine à deux niveaux séparés par 10 $cm^{-1}$.

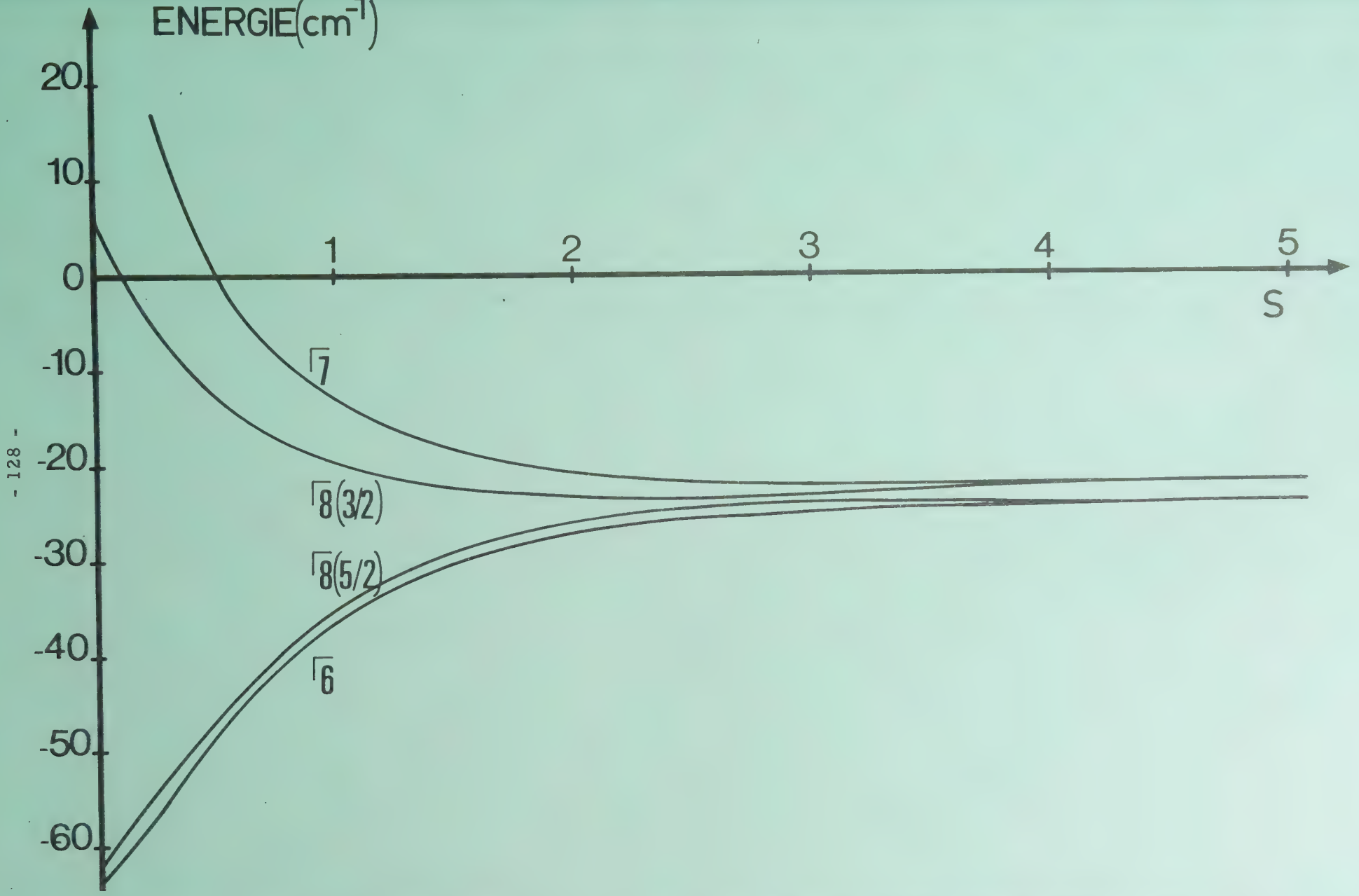



Fig. 48 : Effet Jahn-Teller sur le niveau $^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors du couplage avec un phonon de symétrie E et d'énergie $\hbar\omega = 240\ cm^{-1}$.

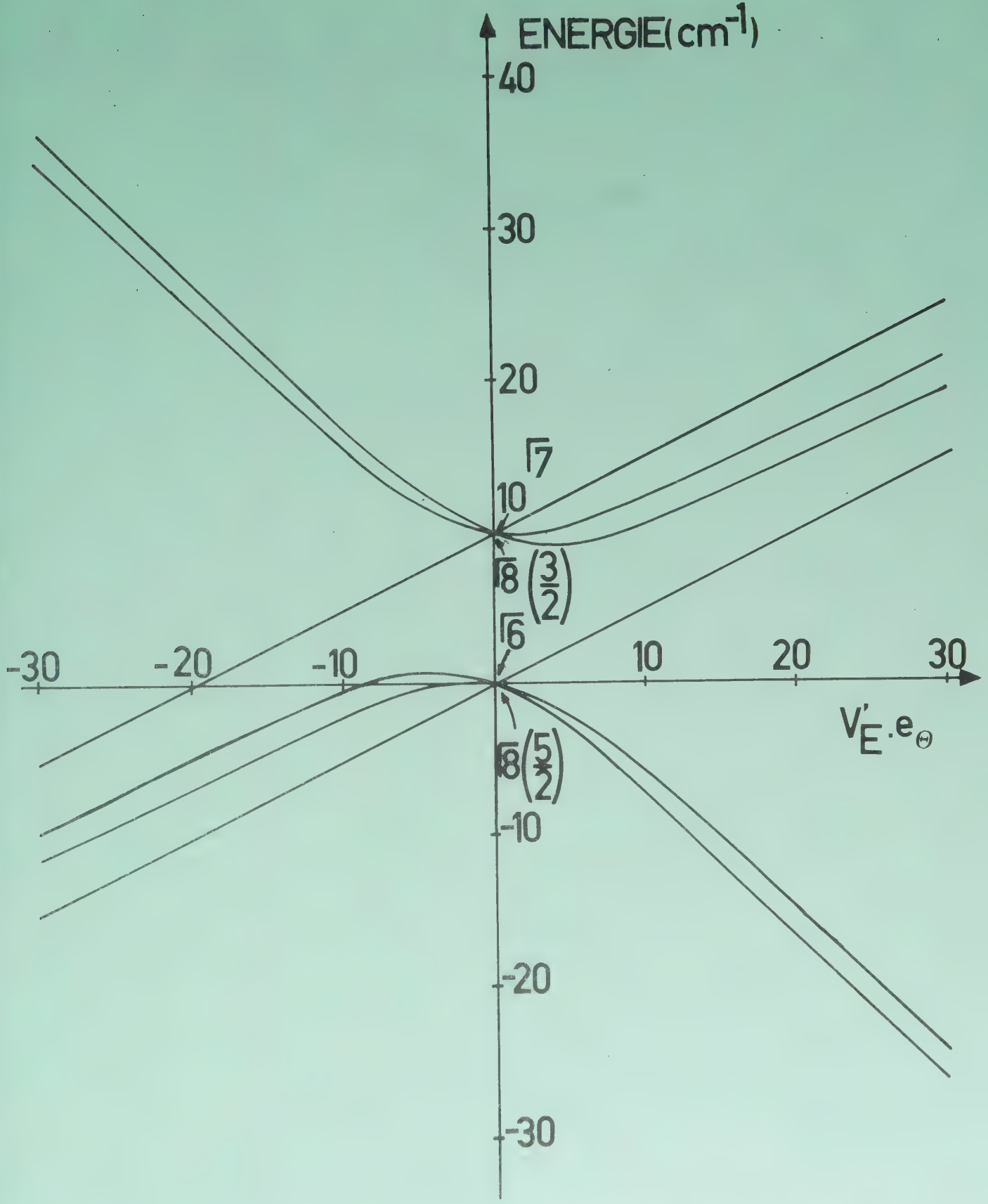



Fig. 49 : Effet théorique d'une déformation de symétrie $E_\theta$ sur un niveau $^4T_2$ soumis à un effet Jahn-Teller qui donnerait deux niveaux séparés de 10 $cm^{-1}$ (cas S = 1,5 sur la figure 48).

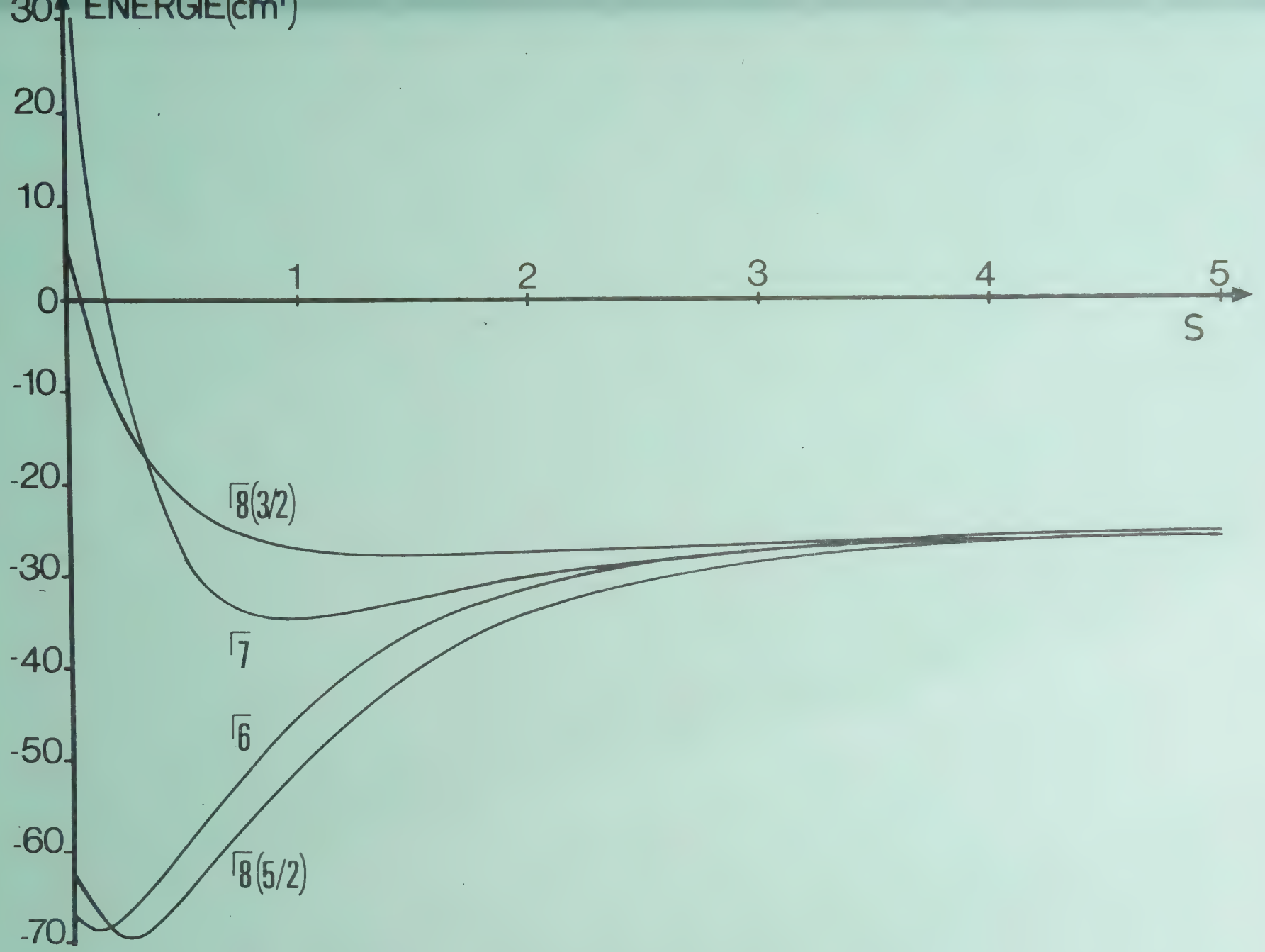



Fig. 50 : Effet Jahn-Teller sur le niveau $^4T_2$ de ZnSe : $Mn^{2+}$ lors du couplage avec un phonon de symétrie E et d'énergie $\hbar\omega = 60\ cm^{-1}$.

# CHAPITRE VI

## EFFET JAHN-TELLER MOYEN
## TRANSFERTS SELECTIFS D'INTENSITES

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les méthodes de traitement par perturbation de l'effet Jahn-Teller ne permettent pas d'expliquer simultanément la présence de seulement deux raies dans le spectre et le comportement sous contraintes uniaxiales du niveau $^4T_2$.
De plus, avec un phonon de faible énergie, le domaine de validité des méthodes de perturbations est assez étroit (lorsque $\hbar\omega = 60\ cm^{-1}$, S doit être supérieur à 2 ou inférieur à 0,2).

Dans ce chapitre, nous diagonaliserons l'hamiltonien vibronique afin d'atteindre les énergies, les fonctions d'ondes et les forces d'oscillateur des états vibroniques quelle que soit l'amplitude du couplage Jahn-Teller.

Finalement, nous interpréterons la structure fine du niveau $^4T_2$ en mettant en évidence le phénomène de transferts sélectifs de l'intensité des forces d'oscillateur des raies à zéro-phonon vers les raies assistées par phonon.

## VI - 1 DIAGONALISATION DE L'HAMILTONIEN VIBRONIQUE

En utilisant les notations du chapitre précédent, l'hamiltonien vibronique s'écrit :

$$H = H_e + H_n + H_{JT}$$

Dans le cas d'un couplage au mode de vibration de symétrie E, les vecteurs de la base vibronique sont notés :

$$|\Psi_{\text{vibronique}}\rangle = |\psi_i,\ n_\theta,\ n_\varepsilon\rangle$$

Cette base vibronique est de dimension infinie. Nous ordonnons cette base comme suit :

$$\left\{|\psi_i,\ n_\theta,\ n_\varepsilon\rangle\right\} = \sum_{n=0}^{\infty}\ \sum_{n_\theta=0}^{n}\ \sum_{i=1}^{N} |\psi_i,\ n_\theta,\ n_\varepsilon = n - n_\theta\rangle$$

où $n = n_\theta + n_\varepsilon$ est le nombre total de phonons, $n_\theta$ le nombre de phonons de la coordonnée normale $Q_\theta$, et N la dimension de la base électronique.

Si nous limitons le nombre de phonons à p (ce qui implique $n \leq p$), la dimension de la base vibronique est égale à $N\,\frac{(p+1)(p+2)}{2}$.

Cette base a été ordonnée de façon à faire apparaître des sous-matrices électroniques :

- Sur cette base, les éléments de matrice de $H_e + H_n$ s'écrivent :

$$\langle \text{ShJt}\tau, n_\theta, n_\varepsilon\ |H_e + H_n|\text{ShJ't'}\tau',\ n'_\theta,\ n'_\varepsilon\rangle = \delta(n_\theta,\ n'_\theta)\ \delta(n_\varepsilon, n'_\varepsilon)$$
$$\times\ \left\{\langle \text{ShJt}\tau|H_e|\text{ShJ't'}\tau'\rangle + (n_\theta + n_\varepsilon + 1)\,\hbar\omega\right\}$$

Il apparaît la sous-matrice que nous notons $H_e$ :

$$H_e \equiv \langle \text{ShJt}\tau|H_e|\text{ShJ't'}\tau'\rangle .$$

- En utilisant les résultats du chapitre V et les notations du paragraphe III-4-a, les éléments de matrice de $H_{JT}$ s'écrivent :

$$\langle \text{ShJt}\tau, n_\theta,\ n_\varepsilon\,|H_{JT}|\text{ShJ't'}\tau',\ n'_\theta,\ n'_\varepsilon\rangle = \sqrt{S}$$

$$\times\left\{\delta(n_\varepsilon, n'_\varepsilon)\left[\delta(n_\theta + 1,\ n'_\theta)\sqrt{n_\theta + 1} + \delta(n_\theta - 1, n'_\theta)\sqrt{n_\theta}\right]\langle \text{ShJt}\tau|M_\theta(E)|\text{ShJt'}\tau'\rangle C_{hE}\right.$$

$$\left. + \delta(n_\theta, n'_\theta)\left[\delta(n_\varepsilon + 1,\ n'_\varepsilon)\sqrt{n_\varepsilon + 1} + \delta(n_\varepsilon - 1, n'_\varepsilon)\sqrt{n_\varepsilon}\right]\langle \text{ShJt}\tau|M_\varepsilon(E)|\text{ShJ't'}\tau'\rangle C_{hE}\right\}$$

Les sous-matrices qui apparaissent sont notées $M'_{M_\Gamma}$ :

$$M'_{M_\Gamma} \equiv \langle \mathrm{ShJt}\tau \,|\, M_{M_\Gamma}(E) \,|\, \mathrm{ShJ't't'}\tau' \rangle \times C_{hE} \quad , \quad \text{avec } M_\Gamma = \theta \text{ ou } \varepsilon .$$

Nous remarquons que sur la base réelle ($\{x, y, z\}$ pour $T_1$ ou $T_2$, $\{\theta, \varepsilon\}$ pour E), les matrices $M'_\theta$ et $M'_\varepsilon$ sont identiques aux matrices $\varepsilon_\theta$ et $\varepsilon_\varepsilon$ de Ham /4 /.

Nous avons donc fait apparaître dans l'hamiltonien vibronique des blocs constitués de matrices purement électroniques.

La table XII donne la forme de la matrice de l'hamiltonien vibronique en fonction des matrices $M_e$, $M'_\theta$, $M'_\varepsilon$ et de la matrice unité I.

Pour le calcul des forces d'oscillateur, il est seulement nécessaire de connaître les structures vibroniques des états de départ et d'arrivée. En effet, on peut démontrer que les structures vibroniques des états intermédiaires, d'un schéma de perturbation, n'interviennent pas si les écarts d'énergie entre les états où s'effectue la transition et états intermédiaires sont grands devant $\hbar\omega$ et $E_{JT}$. De plus, si le niveau avec lequel se fait la transition n'est pas soumis à un couplage Jahn-Teller au mode E (cas d'un singulet orbital) seuls les éléments de base $|\psi_i, 0, 0\rangle$ interviendront pour le calcul des forces d'oscillateur.

En partant de ces résultats, nous avons élaboré un programme écrit en FORTRAN, qui, à partir des matrices $M_e$, $M'_\theta$ et $M'_\varepsilon$ permet de construire et de diagonaliser la matrice vibronique (limitée à p phonons). Les valeurs propres sont classées par ordre d'énergies croissantes. Le vecteur propre associé à la $m^{ième}$ valeur propre $E_m$ s'écrit :

$$|\mathrm{Sh}, m\rangle = \sum_{\mathrm{Jt}\tau, n_\theta, n_\varepsilon} (\mathrm{ShJt}\tau, n_\theta, n_\varepsilon \,|\, \mathrm{Sh}, m) \,|\, \mathrm{ShJt}\tau, n_\theta, n_\varepsilon\rangle$$

Le choix du nombre maximum de phonons p est imposé par la convergence des coefficients $(\mathrm{ShJt}\tau, n_\theta, n_\varepsilon \,|\, \mathrm{Sh}, m)$ et des écarts $(E_m - E_1)$ des premiers niveaux vibroniques. Ce programme calcule aussi les forces d'oscillateur des transitions.

## VI - 2 TRANSFERTS D'INTENSITES DANS LA TRANSITION $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$

Nous avons appliqué la méthode définie dans le paragraphe précédent au calcul de la structure fine d'un niveau $^4T_2$ soumis à un effet Jahn-Teller moyen. Ici, le terme moyen s'applique à l'intensité du couplage Jahn-Teller mesurée par le facteur de Huang-Rhys S par opposition à la notion d'effet Jahn-Teller intermédiaire utilisée par Nahmani et al. /88/ qui correspond à un cas intermédiaire entre statique et dynamique.

Pour construire l'hamiltonien vibronique, nous avons besoin des matrices $M_e$, $M'_\theta$ et $M'_\varepsilon$. Les matrices $M'_\theta$ et $M'_\varepsilon$ se déduisent des matrices $M_{E_\theta}$ et $M_{E_\varepsilon}$ données dans la table VII par :

$$M'_\theta = \sqrt{3}\, M_{E_\theta} \qquad \text{et} \qquad M'_\varepsilon = \sqrt{3}\, M_{E_\varepsilon} \quad .$$

La matrice $M_e$ est celle de l'hamiltonien électronique $H_e = H_{SO} + H_S$. Nous nous sommes volontairement limités au premier ordre de l'interaction spin-orbite $H_{SO}^1$ car elle est décrite par un seul paramètre R' (voir paragraphe III-3-f). Les effets des déformations de symétrie $E_\theta$ engendrées par les contraintes uniaxiales sont décrits par la matrice $\sqrt{3}\ e_\theta\ V'_E\ (^4T_2)\ M_{E_\theta}$.

La transition étudiée s'effectue à partir du niveau $^6A_1$. Les niveaux vibroniques les plus bas du $^6A_1$ sont ceux pour lesquels $n_\theta = n_\varepsilon = 0$ car ce niveau n'est pas sensible à l'effet Jahn-Teller. Pour calculer les forces d'oscillateur, nous devons tenir compte du recouvrement vibrationnel qui est non nul seulement pour la partie $|{}^4T_2,\ Jt\zeta,\ 0,\ 0>$ de la fonction d'onde.

Pour la diagonalisation et le calcul des forces d'oscillateur, nous avons utilisé notre programme en faisant varier le nombre maximum de phonons p entre 3 et 10 (pour p = 10, la dimension de la base vibronique est de 396). Les seuls paramètres qui interviennent sont R', S et $\hbar\omega$, ainsi que $V' \times e_\theta$ lorsque nous appliquons une contrainte. Il est pratique d'exprimer tous les paramètres en fonction de $\hbar\omega$.

La figure 51 représente l'influence de l'effet Jahn-Teller moyen sur les forces d'oscillateur de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ en fonction du paramètre $R'/\hbar\omega$ pour différentes valeurs de S. Pour S fixé, lorsque $R'/\hbar\omega$ augmente, les forces d'oscillateur des transitions $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_6$ et $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_8 (\frac{5}{2})$ augmentent faiblement alors que la force d'oscillateur de la transition $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_8 (\frac{3}{2})$ diminue fortement. Cet effet s'affaiblit quand S augmente.

La figure 52 représente les positions et les forces d'oscillateur relatives des raies de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ pour différentes valeurs de $R'/\hbar\omega$ et de S. Les raies à zéro-phonon sont les 4 raies de plus basse énergie. Comme sur la figure 51, la force d'oscillateur de la transition $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_8(\frac{3}{2})$ (qui correspond à la troisième raie de chaque schéma) diminue fortement lorsque R' augmente. La levée de dégénérescence entre les niveaux $\Gamma_6$ et $\Gamma_8 (\frac{5}{2})$ (séparation des deux premières raies de chaque schéma) augmente avec R' et S jusqu'à des valeurs assez fortes ($W(\Gamma_8(\frac{5}{2})) - W(\Gamma_6) \simeq 0{,}2\,\hbar\omega$ pour R = 10, S = 4). C'est alors le niveau $\Gamma_8 (\frac{5}{2})$ qui devient celui de plus basse énergie. Ceci est en accord avec les expériences sous contraintes uniaxiales qui montrent que le niveau de plus basse énergie est dégénéré (fig. 24 et 26).

Cette modification des forces d'oscillateur relatives est due au fait que les états vibroniques à "zéro-phonon" admettent des termes $|\,{}^4T_2, Jt\zeta, n_\theta, n_\varepsilon\rangle$ pour lesquels $n_\theta$ et $n_\varepsilon$ sont non nuls ; plus ces états dits à "zéro-phonon" seront d'énergie élevée sans effet Jahn-Teller, plus ils interagissent avec les phonons et plus l'admission des termes pour lesquels $n_\theta$ et $n_\varepsilon$ sont non nuls deviendra grande. Par contre, les forces d'oscillateur des états assistés par phonons augmentent car ils admettent des termes pour lesquels $n_\theta = n_\varepsilon = 0$.

Nous avons mis en évidence un phénomène de transfert sélectif des forces d'oscillateur des raies à zéro phonon vers les raies assistées par phonon. Ce phénomène existe lorsque l'effet Jahn-Teller est moyen ($0{,}4 \lesssim S \lesssim 3$) et il devient important lorsque les levées de dégénérescences dues aux opérateurs électroniques deviennent grandes devant $\hbar\omega$.

En conclusion, nous avons constaté que l'effet Jahn-Teller peut fortement modifier les forces d'oscillateur relatives lorsque les deux conditions suivantes sont vérifiées :

$$E_{JT} \simeq \hbar\omega$$

et $\hbar\omega <$ levée de dégénérescence due à $H_e$

Nous dirons alors qu'il y a transferts sélectifs d'intensités.

La deuxième condition sera plus facilement remplie lors des couplages avec des phonons de basse énergie.

## VI - 3 STRUCTURES DES NIVEAUX $^4T_2$

### VI - 3 - a : Cas de ZnSe : $Mn^{2+}$

Pour interpréter la structure fine des niveaux $^4T_2$, nous utilisons :

- un phonon effectif de symétrie E et d'énergie $\hbar\omega = 60\ cm^{-1}$ ;
- un couplage Jahn-Teller moyen où S = 1,4 ce qui correspond à $E_{JT} = 84\ cm^{-1}$ ;
- une valeur de $R'/\hbar\omega = 12$ qui correspond à $R' = 720\ cm^{-1}$ ($\lambda = -76\ cm^{-1}$). Cette valeur est 2,4 fois plus forte que celle calculée (voir table III). Cette augmentation de l'interaction spin-orbite peut provenir d'une mauvaise connaissance des coefficients de mélange des $^4T_2$ issus des différents termes spectroscopiques (voir paragraphe III-3-f), et de l'admission sur l'ion manganèse des ligandes /89/ dont la constante de couplage spin-orbite des électrons 4p est 5 fois plus forte que celle des électrons 3d de l'ion $Mn^{2+}$ ($\zeta_{4p}(Se) = 1650\ cm^{-1}$).

De plus nous avons négligé dans ce modèle l'interaction spin-orbite au second ordre $H^2_{SO}$. Si nous tenons compte de $H^2_{SO}$, nous sommes obligés d'augmenter R' et S pour retrouver la séparation de $10\ cm^{-1}$ entre les niveaux $\Gamma_8\ (\frac{5}{2})$ et $\Gamma_6$. Ceci nous conduit à remettre en cause le calcul de $H^2_{SO}$ qui ne tient compte que de la configuration $3d^5$ et qui ignore les autres configurations ainsi que les niveaux d'énergie du cristal.

Les résultats théoriques, en pression nulle, sont reportés sur la figure 22, ainsi que dans la table XIII. Nous trouvons deux raies séparées de 10 $cm^{-1}$ avec des forces d'oscillateur non nulles. La force d'oscillateur de la transition $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_8 (\frac{3}{2})$ devient négligeable, celle de la transition $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_7$ demeure nulle.

Le comportement sous contraintes uniaxiales est correctement décrit avec les paramètres suivants :

- $V'_E(^4T_2) = -\ 8300\ cm^{-1}$/u.d., ce qui correspond à $\langle {}^4T_2 \| \mathcal{O}_E \| {}^4T_2 \rangle =$ $-\ 14400\ cm^{-1}$/u.d.
- $V'_{A_1}(^4T_2) = 10200\ cm^{-1}$/u.d., qui correspond à la résultante des effets sur les niveaux $^4T_2$ et $^6A_1$.

Ces valeurs ont été obtenues en utilisant les paramètres des tenseurs d'élasticité donnés par Lee /87/ à 0K ($s_{11} = 2,02 \cdot 10^{-12}\ cm^2$/dyne et $s_{12} = -\ 0,75 \cdot 10^{-12}\ cm^2$/dyne).

Les résultats théoriques sous pression sont reportés en traits pleins sur les figures 24 et 26. Le comportement en polarisation est donné dans les tables XIV a et b et est reporté sur la figure 27. Nous pouvons noter l'excellent agrément entre la théorie et l'expérience.

VI - 3 - b : Cas de ZnS : $Mn^{2+}$

Pour le ZnS, nous avons utilisé :

- un phonon effectif d'énergie $\hbar\omega = 70\ cm^{-1}$ et de symétrie E ;
- une valeur du paramètre de Huang-Rhys égale à S = 0,7 correspondant à $E_{JT} = 49\ cm^{-1}$ ;
- une valeur $R'/\hbar\omega = 5$, ce qui donne $R' = 350\ cm^{-1}$ ( $\lambda = -37\ cm^{-1}$).

La valeur de R' est en accord avec celle calculée dans le chapitre III et donnée dans la table III ($R' = 300\ cm^{-1}$). Les positions et les forces d'oscillateur relatives sont données dans la table XV et reportées sur la figure 28. Dans l'ordre des énergies croissantes, nous trouvons le niveau $\Gamma_8 (\frac{5}{2})$ puis le niveau $\Gamma_6$ à 3,8 $cm^{-1}$ et enfin le niveau $\Gamma_8 (\frac{3}{2})$ à 34 $cm^{-1}$ avec une

force d'oscillateur très faible qui correspond à la raie large et peu intense qui apparait à 19 710 $cm^{-1}$. Pour les raies à 19 676 et 19 680 $cm^{-1}$, le calcul des forces d'oscillateur prévoit que l'amplitude de la raie à 19 680 $cm^{-1}$ est sensiblement égale à la moitié de celle de la raie à 19 676 $cm^{-1}$, alors que l'expérience donne des raies de mêmes amplitudes. Toutefois, sur les cristaux parfaitement cubiques, la raie à 19 680 $cm^{-1}$ est moins intense que celle à 19 676 $cm^{-1}$ /16/.

Le comportement sous contraintes uniaxiales est interprété correctement à partir des coefficients de couplage suivants :

- $V'_E(^4T_2)$ = - 6 500 $cm^{-1}$/u.d., ce qui correspond à :
  $\langle {}^4T_2 \| \mathcal{O}_E \| {}^4T_2 \rangle$ = - 11 300 $cm^{-1}$/u.d., et
- $V'_{A_1}(^4T_2)$ = 16 300 $cm^{-1}$/u.d.

Ces valeurs ont été obtenues en utilisant les valeurs des coefficients du tenseur d'élasticité données par Zarembovitch /56/ à 0K pour le ZnS ($s_{11}$ = 1,81 · $10^{-12}$ $cm^2$/dyne et $s_{12}$ = - 0,69 · $10^{-12}$ $cm^2$/dyne).

Les effets des contraintes uniaxiales parallèles à $[1\bar{1}0]$ sont reportés sur la figure 30. Le comportement de la raie large à 19 710 $cm^{-1}$ (transition $^6A_1 \longrightarrow \Gamma_8(\frac{3}{2})$) est correctement décrit par la théorie.

## VI - 4 CONCLUSIONS

Par diagonalisation de l'hamiltonien vibronique, nous avons donné une description générale de l'influence de l'interaction Jahn-Teller sur les niveaux d'énergie et les forces d'oscillateur des raies assistées ou non par phonon. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un phénomène de transfert sélectif des forces d'oscillateur des raies à "zéro-phonon" vers les raies "assistées par phonons" lorsque le paramètre de Huang-Rhys S est moyen ($0,4 \lesssim S \lesssim 3$) et lorsque la levée de dégénérescence due à l'hamiltonien électronique est grande devant $\hbar\omega$. Dans ces conditions, nous avons pu expliquer la présence de seulement deux raies dans le spectre de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnS et de ZnSe, ainsi que le comportement sous contraintes uniaxiales.

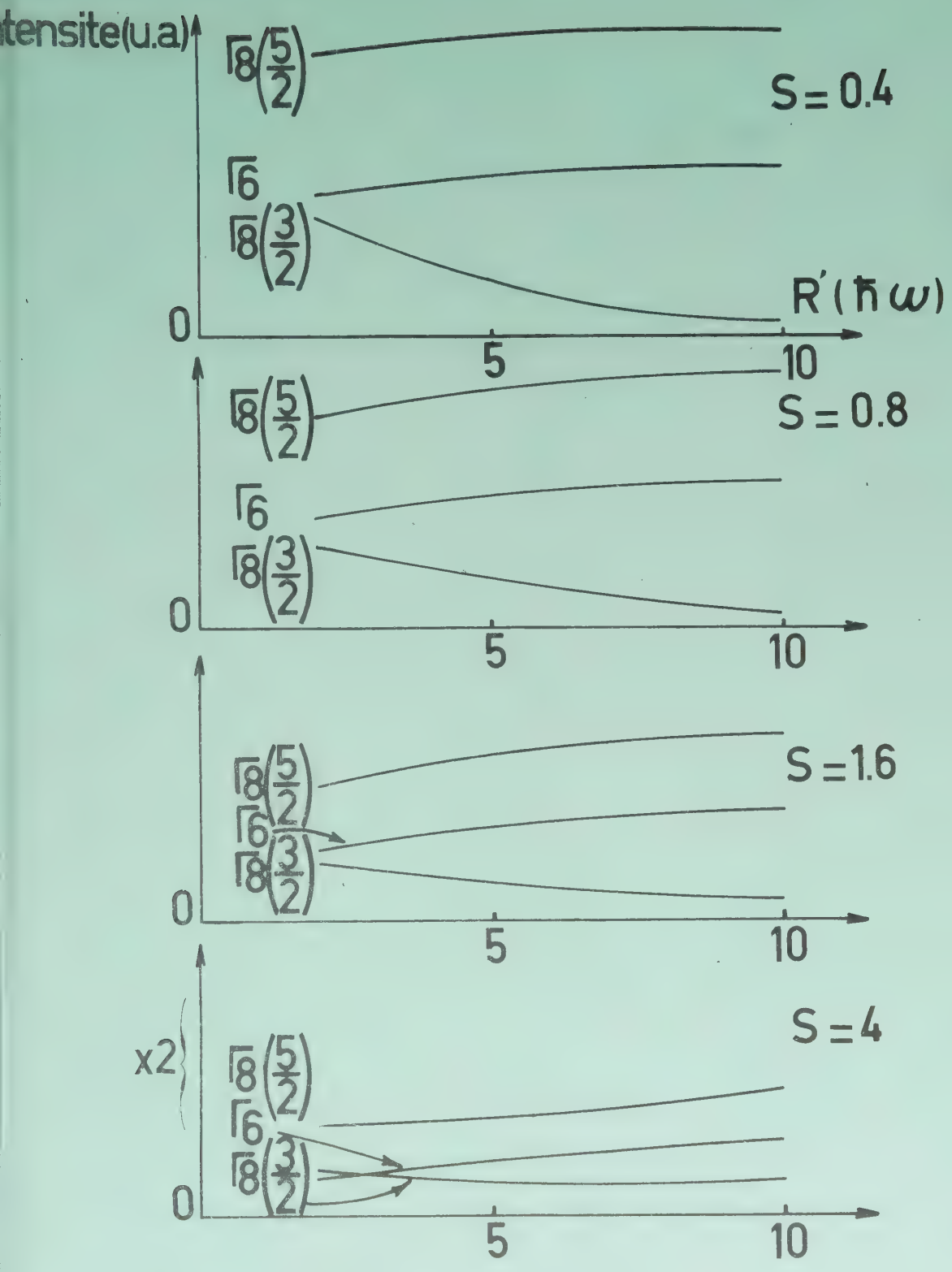



Fig. 51 : Forces d'oscillateur relatives des raies à zéro-phonon de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ en fonction du paramètre $R'$, pour différentes valeurs de S.

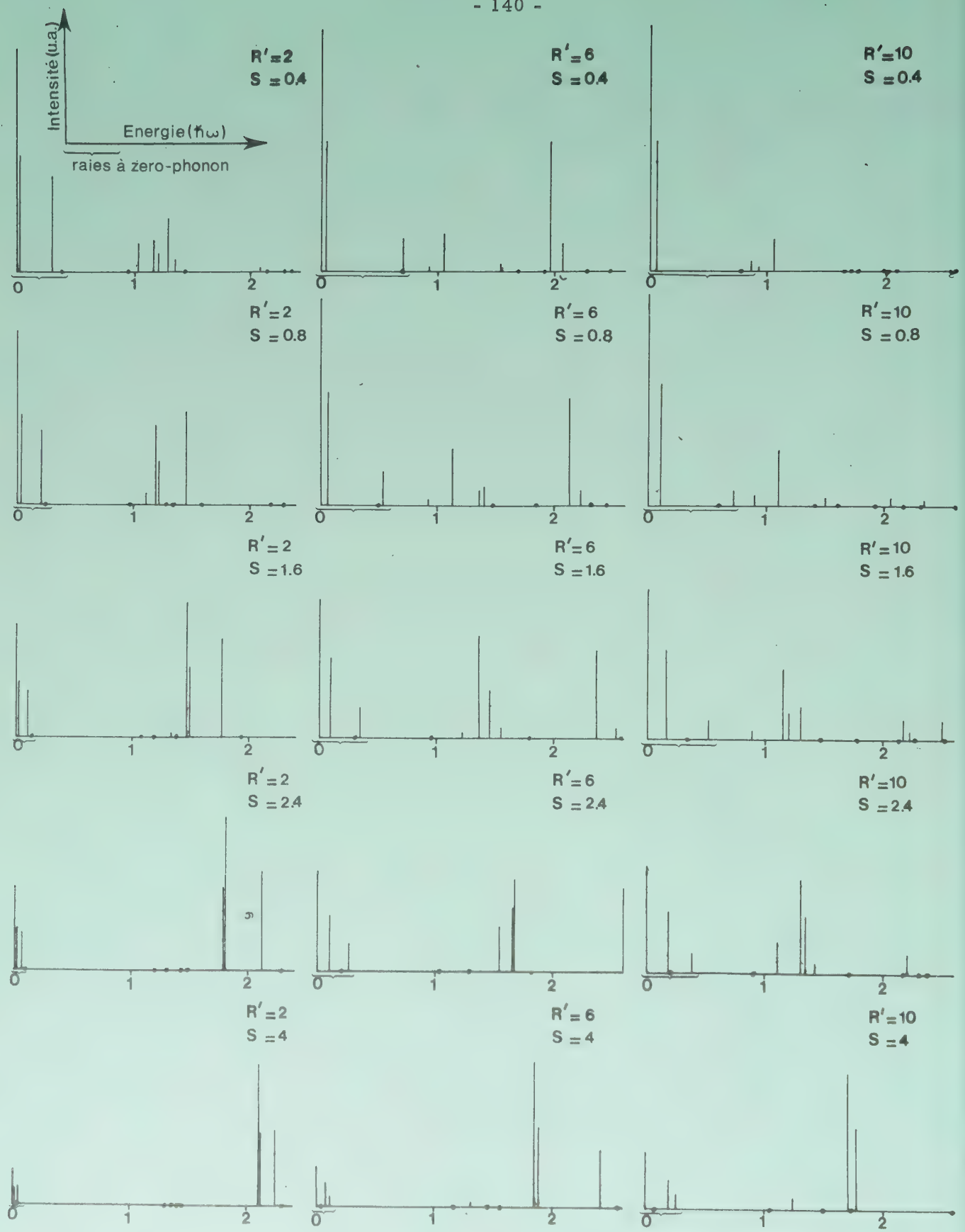



Fig. 52 : Energies et forces d'oscillateur des composantes de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ en fonction de R' et de S (en unité de $\hbar\omega$).

# CHAPITRE VII

## CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE JAHN-TELLER

Dans les chapitres précédents, nous avons ajusté les paramètres des couplages Jahn-Teller à partir des résultats expérimentaux. Nous nous proposons maintenant de calculer les coefficients de couplage Jahn-Teller à partir de différents modèles théoriques.

Nous considérerons tout d'abord la validité du modèle "quasi-moléculaire" que nous avons utilisé.

Nous montrerons ensuite que le modèle des charges ponctuelles ne permet pas de prévoir correctement les coefficients de couplage aux déformations.

Enfin en utilisant un modèle covalent simple, nous montrerons qu'il est possible de prévoir un couplage préférentiel aux déformations de symétrie E.

### VII - 1 MODELE "QUASI-MOLECULAIRE"

Tous nos calculs sur l'effet Jahn-Teller ont été effectués dans l'approximation du modèle "quasi-moléculaire" décrite dans le paragraphe V-1. Dans cette approximation, nous allons tout d'abord relier les coefficients de couplage Jahn-Teller $V_\Gamma$ (h) aux coefficients de couplage aux déformations statiques $V'_\Gamma$ (h). Ensuite nous en déduirons les paramètres de Huang-Rhys S théoriques que nous comparerons à ceux utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Enfin nous présenterons

succintement les conséquences de l'existence d'un faible couplage Jahn-Teller sur le niveau $^4E$ qui a été interprété dans un modèle purement électronique (paragraphe IV - 1).

VII - 1 - a : Calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller

Dans l'approximation "quasi-moléculaire", il est possible de relier simplement les coefficients de couplage aux déformations statiques $V'_\Gamma(h)$ aux coefficients de couplage Jahn-Teller $V_\Gamma(h)$.

Dans le cas d'un couplage à un mode $A_1$ ou E, nous avons les relations suivantes en symétrie tétraèdrique /48//80/ :

$$V_{A_1} = \frac{1}{2R} V'_{A_1}$$
$$V_E = \frac{3}{2\sqrt{2}R} V'_E$$

R représente la distance entre l'ion et les premiers voisins.

Dans le cas d'un couplage aux modes $T_2$, dans la molécule tétraédrique $AY^4$ (figure 41), il existe deux modes de vibration de symétrie $T_2$. Or, macroscopiquement nous ne pouvons engendrer qu'un seul mode de déformations de symétrie $T_2$ (voir annexe III). Nous n'avons donc qu'une seule relation pour les deux modes $T_2$ :

$$V'_{T_2} = \frac{4}{3} R \left\{ V_{T_{2a}} - \frac{1}{\sqrt{2}} V_{T_{2b}} \right\} .$$

Connaissant les $V'_\Gamma(h)$ par l'expérience, nous pouvons calculer les $V_\Gamma(h)$ pour les modes $A_1$ et E :

| Niveau | | mode $A_1$ | | mode E | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $V'_{A_1}$ | $V_{A_1}$ | $V'_E$ | $V_E$ |
| $^4E$ | ZnS | 13 000 | 2 780 | 1 980 | 900 |
| $^4T_1$ | ZnSe | 19 000 | 3 880 | - 10 900 | - 4 720 |
| | ZnS | 23 300 | 4 980 | - 10 700 | - 4 850 |
| $^4T_2$ | ZnSe | 10 200 | 2 080 | - 8 300 | - 3 600 |
| | ZnS | 16 300 | 3 480 | - 6 500 | - 2 950 |

Les V' sont exprimés en $cm^{-1}$/unité de déformation et les V en $cm^{-1}/\AA$. Nous avons pris R = 2,34 Å pour ZnS et R = 2,45 Å pour ZnSe /22/.

VII - 1 - b : Calcul du paramètre de Huang-Rhys

A partir des coefficients de couplage Jahn-Teller V, nous pouvons obtenir l'énergie Jahn-Teller. En effet, nous rappelons que pour les niveaux E, $T_1$ ou $T_2$ couplés au mode E, nous obtenons /4/ :

$$E_{JT} = \frac{V^2}{2\mu\omega^2} \qquad \text{et} \qquad S = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}$$

L'énergie Jahn-Teller $E_{JT}$ est donc proportionnelle au carré de V et à l'inverse du carré de la pulsation $\omega$ du phonon effectif. Le paramètre de Huang-Rhys S est proportionnel à $\omega^{-3}$.

Les coordonnées normales ayant été choisies normées à 1 (voir figure 41), Ham /48/ a montré qu'il faut prendre pour masse effective $\mu$ la masse d'un seul des plus proches voisins de l'impureté ($\mu$ = masse de Se pour ZnSe, $\mu$ = masse de S pour ZnS).

Dans l'approximation "quasi-moléculaire", nous obtenons pour l'énergie Jahn-Teller et le paramètre de Huang-Rhys des niveaux $^4E$, $^4T_1$ et $^4T_2$ les valeurs suivantes :

| Niveau | | Interprétation des chapitres précédents | | $V_E$ ($cm^{-1}/\AA$) | $\hbar\omega$ = 60 $cm^{-1}$ (ZnSe) 70 $cm^{-1}$ (ZnS) | | $\hbar\omega$ = 240 $cm^{-1}$ (ZnSe) 300 $cm^{-1}$ (ZnS) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | S | $\hbar\omega$ ($cm^{-1}$) | | $E_{JT}$ ($cm^{-1}$) | S | $E_{JT}$ ($cm^{-1}$) | S |
| $^4E$ | ZnS | négligeable | indifférent | 900 | 86 | 1,2 | 4,7 | 0,02 |
| $^4T_1$ | ZnSe | > 3 | indifférent | - 4720 | 1330 | 22 | 83 | 0,35 |
| | ZnS | > 3 | indifférent | - 4820 | 2540 | 36 | 138 | 0,46 |
| $^4T_2$ | ZnSe | 1,4 | 60 | - 3600 | 770 | 13 | 48 | 0,20 |
| | ZnS | 0,7 | 70 | - 2950 | 940 | 13 | 51 | 0,17 |

Avec les phonons de la branche optique (240 $cm^{-1}$ pour ZnSe et 300 $cm^{-1}$ pour ZnS), nous obtenons des couplages électrons-phonons négligeables, quel que soit le niveau considéré ($S < 0,5$). L'emploi des phonons optiques est donc incompatible avec les paramètres de Huang-Rhys S utilisés dans nos interprétations. Avec les phonons issus de la branche acoustique (60 $cm^{-1}$ pour ZnSe et 70 $cm^{-1}$ pour ZnS) les valeurs obtenues pour les couplages sont d'un ordre de grandeur plus fort que celles utilisées dans nos interprétations. Compte tenu de la dépendance en $\omega^{-3}$ de S, un phonon d'énergie $\hbar\omega \simeq 125$ $cm^{-1}$ permettrait d'obtenir des valeurs correctes pour S.

Pour interpréter la structure du niveau $^4T_2$, nous avons utilisé comme énergie du phonon effectif, celle des phonons issus de la branche acoustique. L'importance des écarts entre les valeurs utilisées pour les interprétations et celles calculées dans l'approximation "quasi-moléculaire" doit être relativisée. En effet, en doublant l'énergie du phonon effectif, nous obtenons des valeurs correctes pour S. De plus, les phonons issus de la branche acoustique n'ont pas un caractère purement local. Le recouvrement entre les déformations créées par ces phonons et les modes normaux de vibration de la "quasi-molécule" $AY^4$ est inférieur à l'unité. En conséquence, le coefficient de couplage Jahn-Teller V, qui a été calculé à partir du coefficient de couplage statique V', doit être réduit. Ceci implique que les paramètres V et S sont très inférieurs à ceux calculés théoriquement dans le cas d'un couplage avec

un phonon acoustique.

Le couplage aux phonons acoustiques est vérifié sur les spectres par l'existence de raies à un phonon à 50 $cm^{-1}$ environ des raies à zéro phonon pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_1$ de ZnSe et de ZnS (figures 13 et 18). Pour la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnSe, il existe aussi une raie très large à un phonon placé à environ 60 $cm^{-1}$ des raies sans phonon (figure 22).

VII - 1 - c : Effet Jahn-Teller sur le niveau $^4E$

Les expériences sous contraintes uniaxiales ont montré que le niveau $^4E$ de $ZnS : Mn^{2+}$ est couplé préférentiellement aux déformations de symétrie E. D'après les conclusions du paragraphe précédent, le paramètre S du couplage au mode E du niveau $^4E$ est très inférieur à 1 (la valeur 1,2 trouvée doit être fortement réduite car obtenue en utilisant un phonon acoustique).

Dans le cas d'un doublet orbital de symétrie E couplé à un phonon de symétrie E, Ham /5/ a montré que :
- les opérateurs de symétrie $A_2$ sont réduits par le facteur $p = e^{-4S}$, et que
- les opérateurs de symétrie E sont réduits par le facteur $q = \frac{1}{2}(1 + p)$.

Le facteur p tend vers zéro lorsque S tend vers l'infini, alors que le facteur q tend vers 1/2.

Nous avons montré dans le paragraphe IV-1 que la structure fine du niveau $^4E$ est due à l'action de l'interaction spin-orbite au second ordre de perturbation $H_{SO}^2$. Or, on peut démontrer que pour un niveau $^{2S+1}E$, $H_{SO}^2$ est équivalent à un opérateur dont la partie orbitale est de symétrie $A_1 + E$ qui agit à l'intérieur du niveau $^{2S+1}E$. La partie de symétrie $A_1$ déplace le centre de gravité du niveau alors que la partie de symétrie E structure le niveau. L'effet Jahn-Teller réduit la partie de symétrie E du facteur q. C'est-à-dire que les résultats théoriques du paragraphe IV-1 sur la séparation en énergie entre les composantes du niveau $^4E$ sont au maximum réduits de moitié.

Pour l'effet des déformations de symétrie E, engendrées par des contraintes uniaxiales sous couplage Jahn-Teller, nous devons appliquer le facteur de réduction q qui ne peut être inférieur à 1/2.

Nous avons vu dans le paragraphe III-4-c que les déformations de symétrie $T_2$ agissent sur le niveau $^4E$ via l'interaction spin-orbite. On peut démontrer que ce type de mécanisme est équivalent à un opérateur qui agit à l'intérieur du niveau $^{2S+1}E$ et dont la partie orbitale est purement de symétrie $A_2$. Le couplage Jahn-Teller réduit donc l'effet des contraintes $T_2$ par le facteur p (ce facteur vaut 0,2 pour S = 0,4).

En résumé, pour un niveau $^{2S+1}E$, l'effet d'un couplage Jahn-Teller au mode E ne modifie que faiblement la structure fine et le comportement sous des déformations de symétrie E, quelle que soit la valeur du paramètre de Huang-Rhys S. Mais l'effet des déformations de symétrie $T_2$ peut être totalement réduit.

Pour le niveau $^4E$ de $ZnS:Mn^{2+}$, le modèle purement électronique du paragraphe IV-1 est donc valable. L'effet des déformations de symétrie $T_2$ est atténué au maximum d'un facteur 5.

## VII - 2 MODELE DES CHARGES PONCTUELLES

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord calculer les variations des paramètres du champ cristallin $\Delta B_k^q$ engendrées par des déformations de l'environnement lorsque nous assimilons les atomes voisins à des charges ponctuelles. Ensuite, nous calculerons les modifications $\Delta H_{\Gamma_i}$ de l'hamiltonien électronique lors des déformations de l'environnement. Puis, nous calculerons les coefficients de couplage Jahn-Teller $V_\Gamma(h)$ ainsi que le paramètre du champ cubique Dq dans le modèle du champ cristallin. Enfin, nous appliquerons ces calculs à $ZnSe:Mn^{2+}$, et nous les comparerons aux résultats expérimentaux.

### VII - 2 - a : Calcul des variations des paramètres $B_k^q$

Nous avons vu dans le paragraphe III-2-b que le potentiel électrique créé par le cristal peut être développé en une somme d'harmoniques sphériques. Ce potentiel est caractérisé par les paramètres $B_k^q$ qui peuvent être

calculés simplement dans le cas où les atomes sont assimilés à des charges ponctuelles. Lors de la déformation de l'environnement, ces paramètres subissent des variations que nous notons $\Delta B_k^q$.

Pour des déformations de symétrie $E_\theta$ et $T_{2z}$, et en se limitant à la quasi-molécule $AY^4$, nous obtenons les $\Delta B_k^q$ suivants :

$$\Delta B_2^0 = 2\sqrt{2}\, q \frac{Q_\theta}{R^4} = \frac{8q}{3} \frac{e_\theta}{R^3}$$

$$\Delta B_4^0 = -\frac{10\sqrt{2}}{9}\, q \frac{Q_\theta}{R^6} = -\frac{40\,q}{27} \frac{e_\theta}{R^5}$$

$$\Delta B_2^{\pm 2} = \mp i \sqrt{6}\, \frac{q}{R^4} \left(Q_{T_{2az}} + \frac{\sqrt{2}}{3}\, Q_{T_{2bz}}\right)$$

$$\Delta B_4^{\pm 2} = \mp i\, \frac{10\sqrt{10}}{9}\, \frac{q}{R^6} \left(Q_{T_{2az}} - \frac{Q_{T_{2bz}}}{\sqrt{2}}\right)$$

q est la charge effective de chacun des 4 premiers voisins.

VII - 2 - b : Modifications de l'hamiltonien électronique

Dans le modèle du champ cristallin, la modification de l'hamiltonien électronique induite par une déformation statique ou dynamique s'écrit :

$$\Delta H_{E_\theta} = e\left\{\Delta B_2^0 D_0^2 + \Delta B_4^0 \left[D_0^4 - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{10}} (D_4^4 + D_{-4}^4)\right]\right\}$$

$$= \underbrace{e\Delta B_2^0 \langle r^2\rangle \left\{C^{(2)}, E_\theta\right\}}_{\Delta H_{E_\theta}^{(2)}} \underbrace{- \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{5}}\, e\Delta B_4^0 \langle r^4\rangle \left\{C^{(4)}, E_\theta\right\}}_{\Delta H_{E_\theta}^{(4)}}$$

$$\Delta H_{T_{2z}} = e\left\{\Delta B_2^2 \left[D_2^2 - D_{-2}^2\right] + \Delta B_4^2 \left[D_2^4 - D_{-2}^4\right]\right\}$$

$$= \underbrace{i\sqrt{2}\, e\Delta B_2^2 \langle r^2\rangle \left\{C^{(2)}, T_{2z}\right\}}_{\Delta H_{T_{2z}}^{(2)}} + \underbrace{i\sqrt{2}\, e\Delta B_4^2 \langle r^4\rangle \left\{C^{(4)}, T_{2z}\right\}}_{\Delta H_{T_{2z}}^{(4)}}$$

$\left\{ C^{(k)}, \Gamma_{M_\Gamma} \right\} \equiv \sum_q (k\,q \,|\, k\,\Gamma\,M_\Gamma)\, C^{(k)}_q$ est un opérateur de rang k qui se transforme comme la composante $M_\Gamma$ de la représentation $\Gamma$ (les coefficients de décomposition $(k\,q \,|\, k\,\Gamma\ M_\Gamma)$ sont donnés dans l'annexe I).

$$\Delta H^{(k)}_{\Gamma M_\Gamma} \equiv \frac{e\,\Delta B^q_k \langle r^k \rangle \left\{ C^{(k)}, \Gamma_{M_\Gamma} \right\}}{(kq \,|\, k\,\Gamma M_\Gamma)}$$ est la partie de l'hamiltonien qui se comporte comme un opérateur de rang k.

VII - 2 - c : Calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller

D'après le paragraphe V-2, les coefficients de couplage Jahn-Teller V sont donnés par :

$$V_\Gamma(h) = \frac{\langle h \| H_\Gamma \| h \rangle}{C_{h\Gamma}} \quad ,$$

où $H_{\Gamma M_\Gamma} \equiv \Delta H_{\Gamma M_\Gamma} / Q_{\Gamma M_\Gamma}$ et $\langle h \| H_\Gamma \| h \rangle$ est l'élément réduit au sens de Griffith /28/, c'est-à-dire :

$$\langle h\theta \,|\, H_{\Gamma M_\Gamma} \,|\, h'\theta' \rangle = V \begin{pmatrix} h & h' & \Gamma \\ \theta & \theta' & M_\Gamma \end{pmatrix} \langle h \| H_\Gamma \| h' \rangle \ .$$

Pour le calcul des éléments réduits, nous les exprimons en fonction de ceux du même opérateur dans $R^3$ en utilisant les propriétés des coefficients U définis par Buch (annexe II) :

$$\langle (SL)Sh \| H_\Gamma \| (S'L')S'h' \rangle = \delta(S,S') \sum_k U \begin{Bmatrix} h & h' & \Gamma \\ L & L' & k \end{Bmatrix} \langle SL \| H^{(k)}_{(\Gamma)} \| SL' \rangle$$

où : $H^{(k)}_q(\Gamma) \equiv \dfrac{e\,\Delta B^q_k \langle r^k \rangle}{Q_{\Gamma M_\Gamma}\,(kq \,|\, k\,\Gamma M_\Gamma)}\ C^{(k)}_q$

Pour une configuration d'électrons équivalents $\ell^n$, nous avons les relations suivantes, entre éléments réduits :

$$\langle SL \| H^{(k)}(\Gamma) \| SL' \rangle = \langle SL \| U^{(k)} \| SL' \rangle \langle \ell \| H^{(k)}(\Gamma) \| \ell \rangle$$

où les $U^{(k)}$ sont les opérateurs tensoriels irréductibles de rang k définis par Racah /29/. De plus,

$$\langle \ell \| H^{(k)}_{(\Gamma)} \| \ell \rangle = \frac{e\,\Delta B^q_k \langle r^k \rangle}{Q_{\Gamma M_\Gamma}\,(kq \,|\, k\Gamma M_\Gamma)} \langle \ell \| C^{(k)} \| \ell \rangle$$

avec : $\langle \ell \| C^{(k)} \| \ell \rangle = (-1)^{\ell} (2\ell + 1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Pour les niveaux qui nous intéressent, nous obtenons :

$$V_E(^4E) = V_{T_2}(^4E) = 0$$

$$V_E(^4T_1) = -\frac{\sqrt{14}}{3\sqrt{15}} \gamma_i (\beta_i + 2\alpha_i) \langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle$$

$$V_E(^4T_2) = \frac{2\sqrt{2}}{7\sqrt{5}} \beta_i' (\alpha_i' + \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_i') \left\{ 4 \langle d \| H^{(2)}_{(E)} \| d \rangle - \frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{3}} \langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle \right\}$$

$$V_{T_2}(^4T_1) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}} \gamma_i \left\{ \beta_i \langle d \| H^{(2)}_{(T_2)} \| d \rangle + \frac{1}{3\sqrt{15}} (4\beta_i - 7\alpha_i) \langle d \| H^{(4)}_{(T_2)} \| d \rangle \right\}$$

$$V_{T_2}(^4T_2) = \frac{1}{3\sqrt{2}} \beta_i' \left\{ \frac{3}{\sqrt{5}} \gamma_i' \langle d \| H^{(2)}_{(T_2)} \| d \rangle - \alpha_i' \langle d \| H^{(4)}_{(T_2)} \| d \rangle \right\}$$

où les coefficients de mélanges $\alpha_i$, $\beta_i$, $\gamma_i$, $\alpha_i'$, $\beta_i'$ et $\gamma_i'$ sont définis dans le paragraphe III-2-c.

Ce modèle ne prévoit pas de couplage du niveau $^4E$ aux modes de vibration car ce niveau n'est issu que du seul terme spectroscopique $^4_5G$ et qu'un opérateur monoélectronique pair est non diagonal dans la séniorité pour une couche à moitié pleine /35/.

VII - 2 - d : Calcul du paramètre D.q :

Dans l'approximation "quasi-moléculaire" A $Y^4$, l'amplitude du champ cubique est donnée par :

$$B^0_4 = -\frac{14}{9} \frac{q}{R^5}, \qquad \text{d'où } D.q = \frac{2}{27} |e| q \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5}.$$

VII - 2 - e : Applications numériques :

Les résultats numériques pour l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS dans le modèle du champ cristallin sont donnés dans la table suivante :

| Champ cubique ($cm^{-1}$) | D.q | ZnS | ZnSe |
|---|---|---|---|
| | | - 105 | - 85 |
| Couplage au mode E ($cm^{-1}/Å$) | $\langle d \| H^{(2)}_{(E)} \| d \rangle$ | - 11 290 | - 9 400 |
| | $\langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle$ | 1 760 | 1 340 |
| | $V_E(^4T_1)$ | - 550 | - 420 |
| | $V_E(^4T_2)$ | - 1 590 | - 1 280 |
| Couplage au mode $T_{2a}$ ($cm^{-1}/Å$) | $\langle d \| H^{(2)}_{(T_{2a})} \| d \rangle$ | - 13 830 | - 11 510 |
| | $\langle d \| H^{(4)}_{(T_{2a})} \| d \rangle$ | 3 600 | 2 730 |
| | $V_{T_{2a}}(^4T_1)$ | - 905 | - 715 |
| | $V_{T_{2a}}(^4T_2)$ | - 875 | - 705 |
| Couplage au mode $T_{2b}$ ($cm^{-1}/Å$) | $\langle d \| H^{(2)}_{(T_{2b})} \| d \rangle$ | - 6 520 | - 5 430 |
| | $\langle d \| H^{(4)}_{(T_{2b})} \| d \rangle$ | - 2 545 | - 1 930 |
| | $V_{T_{2b}}(^4T_1)$ | 45 | 25 |
| | $V_{T_{2b}}(^4T_2)$ | - 390 | - 320 |

La valeur de la charge effective utilisé est $q = -2|e|$. Les valeurs de $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ utilisées sont celles calculées par Watson et Freeman et publiées par Blume et Orbach /90/ pour l'ion $Mn^{2+}$ :

$$\langle r^2 \rangle = 1,548 \; a_o^2$$

$$\langle r^4 \rangle = 5,513 \; a_o^4 ,$$

$a_o$ étant le premier rayon de Bohr.

VII - 2 - f : Discussion des résultats

Les valeurs de D.q obtenues sont 4 fois plus faibles que celles utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux. Si nous comparons les

coefficients de couplage Jahn-Teller au mode E avec ceux donnés au paragraphe VII-1-a, nous constatons que la valeur obtenue pour le niveau $^4T_1$ est 10 fois trop faible et que celle obtenue pour le niveau $^4T_2$ est 2 fois trop petite. De plus, ce modèle prévoit un couplage du niveau $^4T_2$ 3 fois plus fort que celui du niveau $^4T_1$ alors que l'expérience indique un comportement inverse.

Pour les couplages aux modes $T_2$ des triplets orbitaux, nous obtenons des valeurs assez faibles, mais qui, dans le cas du niveau $^4T_1$ sont plus fortes que celles du couplage au mode E. Or, les expériences sous contraintes uniaxiales indiquent que les couplages aux modes $T_2$ sont négligeables devant ceux au mode E. Ces résultats ont été confirmés par Boccara /* / par des expériences sur les bandes qui ont montré que les couplages aux modes $T_2$ sont négligeables pour le niveau $^4T_2$ et faibles pour le niveau $^4T_1$.

En résumé, le modèle des charges ponctuelles ne permet pas de prédire le mode du couplage préférentiel ainsi que les valeurs des coefficients de couplage Jahn-Teller.

## VII - 3 MODELE COVALENT

Dans ce paragraphe, nous utiliserons un modèle covalent simple qui permet de calculer les coefficients de couplage Jahn-Teller. Pour cela, nous évoquerons tout d'abord les différentes techniques de calculs qui ont été présentées dans la littérature pour atteindre les coefficients de couplage Jahn-Teller. Ensuite, pour les calculer, nous présenterons le modèle utilisé qui est celui introduit par Bacci /41/. Nous montrerons alors comment passer du formalisme de ce modèle covalent à celui du champ faible utilisé tout au long de ce travail. Nous calculerons dans ce modèle les coefficients de couplage Jahn-Teller $V_\Gamma(h)$ et le paramètre de champ tétraédrique D.q. Enfin, nous appliquerons ce modèle à l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS.

* communication privée.

VII - 3 - a : Généralités

Le modèle des charges ponctuelles ne permettant pas de rendre compte des coefficients de couplage Jahn-Teller (voir paragraphe VII-2), plusieurs auteurs ont utilisés différents modèles covalents pour les atteindre.

La méthode la plus utilisée est celle basée sur les calculs d'orbitales moléculaires construites à partir de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO-MO). Par exemple, Ballhausen et Heer /91/ ont ainsi étudié avec cette méthode, dans l'approximation "quasi-moléculaire", les coefficients de couplage Jahn-Teller dans $VCl_4$, mais avec l'inconvénient d'introduire un grand nombre de paramètres. Récemment, Nikiforov et al. /92/ ont simplifié ce formalisme en employant des approximations semi-empiriques pour estimer certains éléments de matrice. Ils ont ainsi pu calculer de façon satisfaisante les coefficients de couplage Jahn-Teller de l'ion $Mn^{2+}$ dans $RbMnF_3$ /93/.

D'autre part, la méthode MSX$\alpha$ (Multiple Scattering X$\alpha$) a été utilisée par Weber et Bill /94/ pour calculer les distorsions Jahn-Teller introduites par l'ion $O^-$ dans $CaF_2$.

Enfin, un modèle paramétrique simple a été introduit par Bacci /41/ ; il est basé sur "l'Angular Overlap Model" (A.O.M.) /95/. Ce modèle permet de décrire les coefficients de couplage Jahn-Teller avec un faible nombre de paramètres. Ainsi, Bacci /96/ a pu calculer de façon satisfaisante ces coefficients pour MgO : $V^{2+}$ et $KMgF_3$ : $V^{2+}$.

Ce dernier modèle est aisé à mettre en œuvre et donne de bons résultats sur les coefficients de couplage Jahn-Teller des électrons d. Nous l'utilisons donc pour l'étude de l'ion $Mn^{2+}$ en symétrie tétraédrique.

VII - 3 - b : Modèle paramétrique de Bacci

Le modèle paramétrique de Bacci /41/ est basé sur le modèle du recouvrement angulaire (A.O.M.) qui a été introduit par Schäffer et Jorgensen /95/ pour simplifier le calcul de l'énergie des orbitales d, p et f. Les principales hypothèses de l'A.O.M. sont les suivantes :

i) la modification d'énergie $e_\lambda$ de l'orbitale du métal due à l'interaction avec les orbitales des ligandes s'écrit :

$$e_\lambda = K_\lambda \, S_\lambda^2 \, F_{\lambda\omega}^2$$

où $\lambda$ indique la symétrie de la liaison ($\sigma, \pi, \delta$) par rapport à l'axe métal-ligande, et $\omega$ spécifie l'orbitale particulière lorsque $\lambda$ est dégénéré ; $S_\lambda$ représente l'intégrale de recouvrement diatomique, $F_{\lambda\omega}$ est le facteur de recouvrement angulaire, il s'exprime en fonction des coordonnées angulaires des ligandes ; $K_\lambda$ est une constante de proportionnalité qui dans l'approximation de Wolfsberg-Helmholz /97/ s'écrit :

$$K_\lambda \simeq \frac{H_Y^2}{H_A - H_Y}$$

où $H_Y$ et $H_A$ sont respectivement les éléments de matrice diagonaux des orbitales du ligande et du métal.

ii) les effets des différents ligandes sur le métal sont additifs ; et les recouvrements entre les ligandes sont négligés.

En partant de ces hypothèses, Bacci /41/ a calculé les éléments de matrice monoélectroniques du couplage Jahn-Teller pour différentes symétries de l'environnement. Ces éléments de matrice sont exprimés en fonction des paramètres $e_\lambda$ et de leurs dérivées par rapport à la distance métal-ligande R. L'opérateur de Bacci $\frac{\partial V}{\partial S_\gamma^\Gamma}$ est simplement relié à nos notations par :

$$\frac{\partial V}{\partial S_\gamma^\Gamma} \equiv H_{\Gamma\gamma} \, .$$

Bacci donne tous les éléments de matrice $\langle h\theta | \frac{\partial V}{\partial S_\gamma^\Gamma} | h'\theta' \rangle$ de l'opérateur $H_{\Gamma\gamma}$ dans le modèle du champ fort où chaque orbitale d'électron d du métal est décomposée en fonction d'onde de symétrie e et $t_2$.

Il est commode de définir des éléments réduits monoélectroniques au sens de Griffith /28/ :

$$\langle h \| H_\Gamma \| h' \rangle = V \begin{pmatrix} h & h' & \Gamma \\ \theta & \theta' & \gamma \end{pmatrix}^{-1} \langle h\theta | \frac{\partial V}{\partial S_\gamma^\Gamma} | h'\theta' \rangle$$

Ainsi, pour un environnement tétraédrique $AY^4$, les résultats de Bacci /42/ permettent de déterminer tous les éléments réduits nécessaires. Nous obtenons :

i) pour le couplage au mode E :

$$\langle e \| H_E \| e \rangle = - \frac{8\sqrt{2}}{3R} e_\pi \ ,$$

$$\langle t_2 \| H_E \| t_2 \rangle = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}\,R} (e_\sigma - \frac{1}{3} e_\pi) \ ;$$

ii) pour le couplage au mode $T_{2a}$ :

$$\langle e \| H_{T_{2a}} \| t_2 \rangle = \frac{4}{3} \frac{\partial e_\pi}{\partial R} \ ,$$

$$\langle t_2 \| H_{T_{2a}} \| t_2 \rangle = - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (\frac{\partial e_\sigma}{\partial R} - \frac{1}{3} \frac{\partial e_\pi}{\partial R}) \ ;$$

iii) pour le couplage au mode $T_{2b}$ :

$$\langle e \| H_{T_{2b}} \| t_2 \rangle = \frac{2\sqrt{2}}{R} (e_\sigma - \frac{2}{3} e_\pi) \ ,$$

$$\langle t_2 \| H_{T_{2b}} \| t_2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{3}\,R} (e_\sigma - \frac{7}{3} e_\pi).$$

VII - 3 - c : Utilisation des résultats de Bacci en champ faible

Tous les calculs des paragraphes précédents ayant été effectués dans le modèle du champ faible, nous devons exprimer les éléments de matrice de Bacci en champ faible. Pour cela, nous utilisons les propriétés des coefficients U de Buch (annexe II). Nous avons :

$$\langle \ell(h) \| H_\Gamma \| (\ell) h' \rangle = \sum_k U \begin{Bmatrix} h & h' & \Gamma \\ \ell & \ell & k \end{Bmatrix} \langle \ell \| H^{(k)}_{(\Gamma)} \| \ell \rangle .$$

Nous obtenons ainsi, pour chaque symétrie, un système linéaire qui relie les éléments réduits en champ faible à ceux en champ fort. Par exemple pour le couplage au mode E, nous avons :

$$\langle e \| H_E \| e \rangle = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{35}} \langle d \| H^{(2)}_{(E)} \| d \rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{21}} \langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle$$

$$\langle t_2 \| H_E \| t_2 \rangle = - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{35}} \langle d \| H^{(2)}_{(E)} \| d \rangle + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{7}} \langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle .$$

En résolvant le système linéaire associé à chaque symétrie, nous obtenons les relations suivantes :

i) pour le couplage au mode E :

$$\langle d \| H^{(2)}_{(E)} \| d \rangle = \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{7}} \left\{ \langle e \| H_E \| e \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle t_2 \| H_E \| t_2 \rangle \right\}$$

$$\langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle = \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{14}} \left\{ \langle e \| H_E \| e \rangle + \frac{2}{\sqrt{3}} \langle t_2 \| H_E \| t_2 \rangle \right\};$$

ii) pour les couplages aux modes $T_2$ :

$$\langle d \| H^{(2)}_{T_2} \| d \rangle = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} \left\{ \langle t_2 \| H_{T_2} \| t_2 \rangle - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \langle e \| H_{T_2} \| t_2 \rangle \right\}$$

$$\langle d \| H^{(4)}_{T_2} \| d \rangle = - \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}} \left\{ \langle t_2 \| H_{T_2} \| t_2 \rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \langle e \| H_{T_2} \| t_2 \rangle \right\}.$$

Explicitement, à partir des résultats de Bacci, nous obtenons :

i) pour le couplage au mode E :

$$\langle d \| H^{(2)}_{(E)} \| d \rangle = - \frac{4\sqrt{5}}{\sqrt{7}R} \left( e_\sigma + e_\pi \right),$$

$$\langle d \| H^{(4)}_{(E)} \| d \rangle = \frac{8\sqrt{3}}{\sqrt{7}R} \left( e_\sigma - \frac{4}{3} e_\pi \right) ;$$

ii) pour le couplage au mode $T_{2a}$ :

$$\langle d \| H^{(2)}_{(T_{2a})} \| d \rangle = - \frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{21}} \left( \frac{\partial e_\sigma}{\partial R} + \frac{\partial e_\pi}{\partial R} \right),$$

$$\langle d \| H^{(4)}_{(T_{2a})} \| d \rangle = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{7}} \left( \frac{\partial e_\sigma}{\partial R} - \frac{4}{3} \frac{\partial e_\pi}{\partial R} \right) ;$$

iii) pour le couplage au mode $T_{2b}$ :

$$\langle d \| H^{(2)}_{(T_{2b})} \| d \rangle = - \frac{4\sqrt{5}}{\sqrt{21}R} \left( e_\sigma + e_\pi \right),$$

$$\langle d \| H^{(4)}_{(T_{2b})} \| d \rangle = - \frac{20}{\sqrt{7}R} \left( e_\sigma - \frac{4}{3} e_\pi \right).$$

VII - 3 - d : Calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller

En reportant les résultats du paragraphe précédent (VII-3-c) dans les formules du paragraphe VII-2-c, nous obtenons les coefficients de

couplage Jahn-Teller des niveaux $^4E$, $^4T_1$ et $^4T_2$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans le modèle covalent de Bacci. Nous avons :

i) pour les niveaux $^4E$ :

$$V_E(^4E) = V_{T_{2a}}(^4E) = V_{T_{2b}}(^4E) = 0 ;$$

ii) pour les niveaux $^4T_1$ :

$$V_E(^4T_1) = -\frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{5}R}\,\gamma_i\,(\beta_i + 2\alpha_i)\,(e_\sigma - \frac{4}{3}e_\pi) ,$$

$$V_{T_{2a}}(^4T_1) = -\frac{2}{3\sqrt{5}}\,\gamma_i\left\{\beta_i\,(\frac{\partial e_\sigma}{\partial R} + \frac{11}{6}\frac{\partial e_\pi}{\partial R}) + 2\alpha_i\,(\frac{\partial e_\sigma}{\partial R} - \frac{4}{3}\frac{\partial e_\pi}{\partial R})\right\} ,$$

$$V_{T_{2b}}(^4T_1) = -\frac{2\sqrt{10}}{3R}\,\gamma_i\left\{\beta_i\,(e_\sigma - \frac{1}{3}e_\pi) - \alpha_i\,(e_\sigma - \frac{4}{3}e_\pi)\right\} ;$$

iii) pour les niveaux $^4T_2$ :

$$V_E(^4T_2) = -\frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{21}R}\,\beta_i'\,(\gamma_i' + \frac{2}{\sqrt{3}}\,\alpha_i')\,(e_\sigma + \frac{2}{3}e_\pi) ,$$

$$V_{T_{2a}}(^4T_2) = -\frac{2}{\sqrt{21}}\,\beta_i'\left\{\gamma_i'\,(\frac{\partial e_\sigma}{\partial R} + \frac{\partial e_\pi}{\partial R}) + \frac{2}{\sqrt{3}}\,\alpha_i'\,(\frac{\partial e_\sigma}{\partial R} - \frac{4}{3}\frac{\partial e_\pi}{\partial R})\right\} ,$$

$$V_{T_{2b}}(^4T_2) = -\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{21}R}\,\beta_i'\left\{\gamma_i'\,(e_\sigma + e_\pi) - \frac{5}{\sqrt{3}}\,\alpha_i'\,(e_\sigma - \frac{4}{3}e_\pi)\right\} .$$

Le modèle de Bacci ne prévoit pas de couplage du niveau $^4E$ avec les modes de vibration. Cela est dû au fait que le formalisme de l'A.O.M. reste toujours à l'intérieur des électrons du métal. Nous retrouvons donc les règles de sélections des couches à demi-pleines /35/ pour la configuration $d^5$ de l'ion $Mn^{2+}$.

VII - 3 - e : Valeur du paramètre D.q en A.O.M.

Dans le modèle covalent de l'A.O.M., le paramètre de champ tétraédrique d'un électron d est égal à /95/ :

$$10\,D.q = -\frac{4}{3}\,(e_\sigma - \frac{4}{3}e_\pi).$$

VII - 3 - f : Application numérique à l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS

Nous ne disposons pas des valeurs des paramètres $e_\lambda$ et $\frac{\partial e_\lambda}{\partial R}$ de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS. Mais nous pouvons utiliser la méthode semi-empirique proposée par Bacci /41//42/. Pour cela, nous estimons les paramètres $e_\sigma$ et $e_\pi$ à partir de la valeur de 10 D.q de façon à respecter la relation suivante :

$$e_\pi \approx 0,15 \text{ à } 0,20\ e_\sigma \quad ;$$

cette relation a été proposée par Jorgensen /98/ car elle est vérifiée pour un grand nombre de ligandes.

Ainsi, nous obtenons les estimations suivantes pour les paramètres $e_\lambda$ :

| | $ZnSe : Mn^{2+}$ | $ZnS : Mn^{2+}$ |
|---|---|---|
| 10 D.q expérimental ($cm^{-1}$) | - 4050 | - 4200 |
| $e_\sigma$ ($cm^{-1}$) | 3 800 à 4 150 | 3 950 à 4 300 |
| $e_\pi$ ($cm^{-1}$) | 570 à 830 | 590 à 860 |

Le domaine de variations des paramètres $e_\lambda$ est dû au fait que le rapport $e_\pi/e_\sigma$ est compris entre 0,15 et 0,20.

Pour le calcul des dérivées $\frac{\partial e_\lambda}{\partial R}$, Bacci propose d'utiliser le fait que dans l'expression des paramètres $e_\lambda$ (paragraphe VII-3-b) seule l'intégrale de recouvrement diatomique $S_\lambda$ dépend de la distance métal-ligande R. Nous avons la relation :

$$\frac{\partial e_\lambda}{\partial R} = \frac{e_\lambda}{S_\lambda^2} \frac{\partial S_\lambda^2}{\partial R}$$

Le calcul des intégrales $S_\lambda$ a été effectué numériquement en utilisant les fonctions radiales proposées par Watson pour les électrons 3d de $Mn^{2+}$ /99/, pour les électrons 3p de S /100/et pour les électrons 4p de Se /101/.

Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

| | ZnSe | ZnS |
|---|---|---|
| $S(3d_\sigma, 3p_\sigma)$ | - 0,0783 | - 0,0850 |
| $\frac{\partial S^2_\sigma}{\partial R}$ $(\mathring{A}^{-1})$ | - 0,0094 | - 0,0130 |
| $\frac{\partial e_\sigma}{\partial R}$ $(cm^{-1}/\mathring{A})$ | - 5830 à - 6360 | - 7120 à - 7760 |
| $S(3d_\pi, 3p_\pi)$ | 0,0471 | 0,0492 |
| $\frac{\partial S^2_\pi}{\partial R}$ $(\mathring{A}^{-1})$ | - 0,0070 | - 0,0083 |
| $\frac{\partial e_\pi}{\partial R}$ $(cm^{-1}/\mathring{A})$ | - 1810 à - 2630 | - 2020 à - 2940 |

En introduisant ces résultats dans les formules théoriques du paragraphe VII-3-d, nous obtenons les coefficients de couplage Jahn-Teller suivants :

| Coefficients de couplage | ZnSe : $Mn^{2+}$ | | ZnS : $Mn^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Expérimental | Théorique | Expérimental | Théorique |
| $V_E(^4T_1)$ | - 4720 | - 2030 | - 4850 | - 2190 |
| $V_{T_{2a}}(^4T_1)$ | faible | 1020 à 1120 | faible | 1320 à 1420 |
| $V_{T_{2b}}(^4T_1)$ | | 920 | | 980 |
| $V_E(^4T_2)$ | - 3600 | -900 à -1010 | - 2950 | -1010 à -1140 |
| $V_{T_{2a}}(^4T_2)$ | négligeable | 670 à 780 | négligeable | 830 à 960 |
| $V_{T_{2b}}(^4T_2)$ | | - 175 | | - 195 |

VII - 3 - g : Discussion des résultats

A partir du paramètre 10 D. q déterminé expérimentalement et des considérations de Jorgensen /98/ sur le rapport $e_\sigma/e_\pi$ , nous avons pu calculer tous les coefficients de couplage Jahn-Teller $V_\Gamma$ (h).

Pour le niveau $^4T_1$, ce modèle prévoit un couplage préférentiel au mode E plutôt qu'aux modes $T_2$ en accord avec les résultats des expériences sous contraintes uniaxiales.

Pour le niveau $^4T_2$, le coefficient de couplage le plus fort est celui associé au mode E ; mais le coefficient de couplage au mode $T_{2a}$ n'est plus négligeable devant celui au mode E. La non observation du couplage à ce mode $T_{2a}$ est due à deux raisons : tout d'abord le couplage au mode E, qui est le plus important, réduit ceux aux modes $T_2$ du coefficient $k(T) = e^{-3/2S}$ , ($k(T) = 0,22$ pour $S = 1$) ; de plus, Cousins /110/ a montré que les translations de sous-réseaux induites par les contraintes uniaxiales s'opposent aux déformations de symétrie $T_{2a}$.

Ce modèle prévoit un couplage au mode E bien plus fort pour le niveau $^4T_1$ que pour le niveau $^4T_2$ comme observé expérimentalement.

Les valeurs obtenues pour les coefficients de couplage Jahn-Teller sont de 2 à 3 fois plus faibles que celles ajustées à partir des expériences sous contraintes uniaxiales.

Il est ainsi possible d'obtenir, dans le modèle de Bacci et en partant du paramètre de champ cubique 10 D. q, des valeurs acceptables pour les coefficients de couplage Jahn-Teller $V_\Gamma$ (h).

VII-4 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord montré que dans l'approximation "quasi-moléculaire", le couplage se faisait préférentiellement avec les phonons acoustiques aussi bien pour $ZnSe : Mn^{2+}$ que pour $ZnS : Mn^{2+}$.

Ensuite, nous avons montré que le modèle des charges ponctuelles ne permet pas de prévoir le paramètre de champ cristallin 10 D. q, le couplage préférentiel aux mode de vibrations, ainsi que les couplages

relatifs entre les différents niveaux du même centre $Mn^{2+}$.

Enfin, en utilisant le modèle paramètrique de Bacci /41/ et en partant du paramètre de champ cristallin 10 D.q, nous avons pu montrer que les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ sont couplés préférentiellement au mode de vibration de symétrie E, et que le niveau $^4T_1$ est plus fortement couplé au mode E que le niveau $^4T_2$. Ce modèle, simple à mettre en œuvre, semble donc beaucoup mieux adapté aux calculs des coefficients de couplage Jahn-Teller que le modèle des charges ponctuelles.

# CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons montré que les propriétés optiques des ions $d^5$, dans les composés II-VI de structure blende, sont gouvernées par les interactions vibroniques. Pour cela, nous avons utilisé la technique des contraintes uniaxiales qui permet de déterminer si les niveaux d'énergie sont couplés aux déformations de l'environnement.

Nous avons montré que les trois premiers niveaux excités de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe et ZnS ne sont couplés qu'aux déformations de symétrie E.

Ainsi, le niveau $^4E$ est faiblement couplé aux déformations de symétrie E. Ce faible couplage s'explique par les propriétés de symétrie de la configuration $d^5$. Il faut faire intervenir soit la covalence, soit les configurations excitées ou soit des schémas de perturbation d'ordre élevé pour expliquer ce couplage. La structure en pression nulle est essentiellement due à l'action de l'interaction spin-orbite au second ordre de perturbation.

Le niveau fluorescent $^4T_1$ est fortement couplé aux déformations de symétrie E. Il présente donc un effet Jahn-Teller fort qui réduit la structure fine en pression nulle à la présence de seulement deux raies. L'interaction spin-orbite au premier ordre est totalement réduite par l'effet Jahn-Teller. C'est la partie non réduite de l'interaction spin-orbite au second ordre qui gouverne la structure fine en pression nulle.

Le niveau $^4T_2$ est moyennement couplé aux déformations de symétrie E. Comme pour le $^4T_1$ sa structure fine en pression nulle se réduit à seulement deux raies, mais le comportement sous contraintes est très différent. Pour expliquer ce comportement, nous avons mis en évidence, dans le cas d'un effet Jahn-Teller moyen,des transferts sélectifs de l'in-

tensité de certaines raies à zéro-phonon vers les raies assistées par phonons. Ce phénomène apparaît lorsque le couplage Jahn-Teller est faible et lorsque l'énergie du phonon effectif est petit devant la levée de dégénérescence due à l'interaction spin-orbite. Nous devons donc insister sur le fait que lorsque des phonons de basse énergie sont observés dans les spectres optiques, le calcul des forces d'oscillateur doit être traité avec précautions.

Le calcul des coefficients de couplage Jahn-Teller dans le modèle des charges ponctuelles donne des résultats aberrants. Par contre, à partir du simple modèle du recouvrement angulaire, il semble possible de prévoir le mode de couplage préférentiel ainsi que les couplages relatifs entre les différents niveaux étudiés.

Les résultats donnés dans ce travail sur le niveau $^4E$ ont été confirmés dans des cristaux presque cubiques du type organométallique où seules les déformations intrinsèques de symétrie E interviennent dans la structure de ce niveau /102/. Dans une autre étude complémentaire /103/, nous avons montré que l'énergie Jahn-Teller joue un rôle prépondérant dans les écarts d'énergie entre les transitions optiques des différents sites de $Mn^{2+}$ dans ZnS polymorphique.

La réalisation d'expériences magnéto-optiques sur le niveau $^4T_2$ de ZnSe devrait permettre de confirmer l'interprétation proposée dans ce travail.

Une suite logique de ce travail serait létude de l'effet Jahn-Teller sur l'ion $Mn^{2+}$ dans d'autres composés en parallèle avec l'étude d'autres ions $3d^5$.

Des études en température devraient permettre de confirmer l'hypothèse du couplage aux phonons acoustiques. Il serait aussi intéressant d'étudier l'influence de la structure du phonon effectif sur l'élargissement des raies de structure fine qui sont plus particulièrement soumises à un transfert d'intensité important.

## TABLE I

Termes spectroscopiques de la configuration $3d^5$.

Les énergies sont tabulées en fonction des paramètres de Racah A, B et C définis dans le paragraphe III-1.

| Niveau | Energie | Décomposition en symétrie Td |
|---|---|---|
| $^6_5S$ | 10A - 35B | $^6A_1$ |
| $^4_5G$ | 10A - 25B + 5C | $^4A_1 + {}^4E + {}^4T_1 + {}^4T_2$ |
| $^4_3F$ | 10A - 13B + 7C | $^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$ |
| $^4_5D$ | 10A - 18B + 5C | $^4E + {}^4T_2$ |
| $^4_3P$ | 10A - 28B + 7C | $^4T_1$ |
| $^2_5I$ | 10A - 24B + 8C | $^2A_1 + {}^2A_2 + {}^2E + {}^2T_1 + 2\,{}^2T_2$ |
| $^2_3H$ | 10A - 22B + 10C | $^2E + 2\,{}^2T_1 + {}^2T_2$ |
| $^2_5G$ | 10A - 13B + 8C | $^2A_1 + {}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$ |
| $^2_3G$ | 10A + 3B + 10C | $^2A_1 + {}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$ |
| $^2_5F$ | 10A - 9B + 8C | $^2A_2 + {}^2T_1 + {}^2T_2$ |
| $^2_3F$ | 10A - 25B + 10C | $^2A_2 + {}^2T_1 + {}^2T_2$ |
| $^2_3D$ | 10A - 4B + 10C | $^2E + {}^2T_2$ |
| $^2_5D$, $^2_1D$ | $10A - 3B + 11C \pm 3(57B^2 + 2BC + C^2)^{1/2}$ | $^2E + {}^2T_2$ |
| $^2_3P$ | 10A + 20B + 10C | $^2T_1$ |
| $^2_5S$ | 10A - 3B + 8C | $^2A_1$ |

TABLE II-a

Niveaux d'énergie et vecteurs propres de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnSe.

$B=740cm^{-1}$ , $C=2740cm^{-1}$ et $D.q=-405cm^{-1}$ .

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | .0 | 6A1 | 1.00016S5> |
| 2 | 18619.4 | 4T1 | .53114P3> .09114F3> .84214G5> |
| 3 | 20569.4 | 4T2 | .10514D5> .19514F3> .97514G5> |
| 4 | 21100.0 | 4A1 | 1.00014G5> |
| 5 | 21100.0 | 4E | .00014D5> 1.00014G5> |
| 6 | 25471.7 | 4T2 | .95514D5> .25214F3> -.15314G5> |
| 7 | 26107.1 | 2T2 | .18712D1> .02912D3> .27712D5> .35812F3> .04412F5> .02612G3> .10012G5> -.44012H3> .74312I5A>-.03212I5B> |
| 8 | 26280.0 | 4E | 1.00014D5> .00014G5> |
| 9 | 26596.6 | 4T1 | .84614P3> -.10714F3> -.52214G5> |
| 10 | 28043.3 | 2A2 | .48512F3> .06712F5> .87212I5> |
| 11 | 28217.6 | 2T1 | -.00212P3> -.27712F3> -.01612F5> -.02012G3> -.05612G5> -.33312H3A> .05112H3B> .89812I5> |
| 12 | 28823.4 | 2T2 | -.06312D1> .07012D3> -.11612D5> -.36212F3> .01612F5> -.02112G3> -.10212G5> -.18612H3> .17212I5A> .87812I5B> |
| 13 | 29460.9 | 2E | .07212D1> .09412D3> .12212D5> -.01012G3> .06412G5> .25412H3> .95012I5> |
| 14 | 30024.5 | 2A1 | .00712S5> .03812G3> -.01312G5> .99912I5> |
| 15 | 31995.5 | 2T2 | .33012D1> .00212D3> .57012D5> .37112F3> .02412F5> .02712G3> .18112G5> -.04112H3> -.51012I5A> .36412I5B> |
| 16 | 32832.4 | 2E | .42512D1> .01712D3> .72912D5> .04212G3> .13012G5> .45112H3> -.25712I5> |
| 17 | 33936.3 | 2T1 | .02912P3> .78612F3> -.19412F5> -.04812G3> .43912G5> -.20412H3A> .27612H3B> .17412I5> |
| 18 | 35460.0 | 4A2 | 1.00014F3> |
| 19 | 35484.6 | 2T2 | -.22812D1> .08712D3> -.41512D5> .49612F3> .03212F5> .06412G3> .57012G5> .34712H3> .10512I5A> .24712I5B> |
| 20 | 35703.9 | 4T1 | .04314P3> .99014F3> -.13314G5> |
| 21 | 36251.1 | 2A2 | .82212F3> .30312F5> -.48112I5> |
| 22 | 36550.7 | 2T1 | .01712P3> -.37912F3> -.11012F5> -.02512G3> .24412G5> .27112H3A> .84112H3B>-.05112I5> |
| 23 | 36798.8 | 4T2 | -.27614D5> .94814F3> -.16014G5> |
| 24 | 37068.8 | 2E | -.18712D1> .06212D3> -.36812D5> -.03412G3> .75912G5> .48212H3> -.12512I5> |
| 25 | 37725.0 | 2A1 | -.05712S5> -.16512G3> .98412G5> .02012I5> |

TABLE II-a
(suite)

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26 | 37881.8 | 2T1 | .00512P3> | .07512F3> | .31812F5> | -.01512G3> | .37912G5> | .75112H3A>-.25612H3B> | .34512I5> | | | | |
| 27 | 38821.7 | 2T2 | -.01612D1> | .10612D3> | -.08812D5> | -.35212F3> | .41812F5> | .15112G3> | .58912G5> | -.49312H3> | -.20612I5A>-.16612I5B> | | |
| 28 | 39500.7 | 2E | -.11112D1> | -.14612D3> | -.28812D5> | .00512G3> | -.61612G5> | .70412H3> | -.08612I5> | | | | |
| 29 | 39529.8 | 2T1 | .03912P3> | -.37512F3> | .07912F5> | -.05212G3> | .76712G5> | -.38712H3A>-.27112H3B> | -.19612I5> | | | | |
| 30 | 40468.9 | 2T2 | .03812D1> | -.17912D3> | .09912D5> | -.26312F3> | -.82712F5> | -.04512G3> | .44112G5> | -.06312H3> | .04012I5A>-.03412I5B> | | |
| 31 | 41676.7 | 2T1 | -.05412P3> | .12312F3> | .91012F5> | .11212G3> | -.06512G5> | -.24412H3A> | .27312H3B>-.05412I5> | | | | |
| 32 | 41725.5 | 2A2 | -.29712F3> | .95012F5> | .09212I5> | | | | | | | | |
| 33 | 42050.8 | 2T2 | .17112D1> | .10212D3> | .40912D5> | -.40312F3> | .25112F5> | .10712G3> | .23712G5> | .63112H3> | .31812I5A>-.01112I5B> | | |
| 34 | 44964.7 | 2A1 | .97012S5> | .22512G3> | .09412G5> | -.01412I5> | | | | | | | |
| 35 | 50621.9 | 2E | -.10312D1> | .97712D3> | .00512D5> | -.03812G3> | -.14912G5> | .04612H3> | -.09212I5> | | | | |
| 36 | 51042.5 | 2T2 | .06212D1> | .96212D3> | -.00512D5> | -.00112F3> | -.21912F5> | -.11612G3> | -.04412G5> | -.02412H3> | -.04512I5A>-.07412I5B> | | |
| 37 | 55235.7 | 2E | .09312D1> | .05312D3> | -.10612D5> | .98812G3> | .01912G5> | -.00812H3> | .01312I5> | | | | |
| 38 | 55819.5 | 2T1 | .02312P3> | -.00912F3> | -.10612F5> | .99012G3> | .07912G5> | .00912H3A>-.01312H3B> | .02612I5> | | | | |
| 39 | 56218.2 | 2T2 | .05812D1> | .06912D3> | -.06212D5> | .02412F3> | -.16012F5> | .96912G3> | -.14912G5> | -.00812H3> | -.01412I5A> | .01012I5B> | |
| 40 | 56665.7 | 2A1 | -.23712S5> | .96012G3> | .14712G5> | -.03312I5> | | | | | | | |
| 41 | 68266.3 | 2T1 | .99712P3> | .00512F3> | .05512F5> | -.01312G3> | -.05412G5> | -.00112H3A> | .00412H3B>-.00012I5> | | | | |
| 42 | 73785.3 | 2T2 | .87312D1> | -.06212D3> | -.47312D5> | -.03112F3> | .01212F5> | -.07312G3> | .01012G5> | .05912H3> | .01012I5A> | .00212I5B> | |
| 43 | 74058.7 | 2E | .86512D1> | .08912D3> | -.47312D5> | -.13712G3> | -.00412G5> | -.04212H3> | -.00412I5> | | | | |

TABLE II-b

Niveaux d'énergie et vecteurs propres de l'ion $Mn^{2+}$ dans ZnS.

$B=730cm^{-1}$ , $C=2880cm^{-1}$ et $D.q=-420cm^{-1}$ .

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | .0 | 6A1 | 1.000\|6S> |
| 2 | 19176.9 | 4T1 | .523\|4P3> .093\|4F3> .847\|4G5> |
| 3 | 21132.1 | 4T2 | .112\|4D5> .201\|4F3> .973\|4G5> |
| 4 | 21700.0 | 4A1 | 1.000\|4G5> |
| 5 | 21700.0 | 4E | .000\|4D5> 1.000\|4G5> |
| 6 | 25971.3 | 4T2 | .954\|4D5> .252\|4F3> -.162\|4G5> |
| 7 | 26810.0 | 4E | 1.000\|4D5> .000\|4G5> |
| 8 | 26990.8 | 2T2 | .183\|2D1> .030\|2D3> .274\|2D5> .354\|2F3> .046\|2F5> .027\|2G3> .103\|2G5> -.441\|2H3> .746\|2I5A>-.029\|2I5B> |
| 9 | 27532.2 | 4T1 | .851\|4P3> -.111\|4F3> -.513\|4G5> |
| 10 | 29002.7 | 2A2 | .481\|2F3> .069\|2F5> .874\|2I5> |
| 11 | 29166.5 | 2T1 | -.002\|2P3> -.273\|2F3> -.017\|2F5> -.021\|2G3> -.057\|2G5> -.334\|2H3A> .051\|2H3B> .898\|2I5> |
| 12 | 29794.7 | 2T2 | -.062\|2D1> .072\|2D3> -.117\|2D5> -.360\|2F3> .017\|2F5> -.022\|2G3> -.106\|2G5> -.184\|2H3> .166\|2I5A> .880\|2I5B> |
| 13 | 30442.0 | 2E | .070\|2D1> .097\|2D3> .122\|2D5> -.011\|2G3> .068\|2G5> .253\|2H3> .950\|2I5> |
| 14 | 31031.6 | 2A1 | .007\|2S5> .040\|2G3> -.015\|2G5> .999\|2I5> |
| 15 | 33100.0 | 2T2 | .323\|2D1> .003\|2D3> .571\|2D5> .373\|2F3> .027\|2F5> .030\|2G3> .196\|2G5> -.041\|2H3> -.507\|2I5A> .362\|2I5B> |
| 16 | 33974.9 | 2E | .416\|2D1> .020\|2D3> .730\|2D5> .042\|2G3> .143\|2G5> .453\|2H3> -.257\|2I5> |
| 17 | 35046.2 | 2T1 | .033\|2P3> .760\|2F3> -.209\|2F5> -.054\|2G3> .474\|2G5> -.195\|2H3A> .290\|2H3B> .167\|2I5> |
| 18 | 36220.0 | 4A2 | 1.000\|4F3> |
| 19 | 36480.9 | 4T1 | .046\|4P3> .989\|4F3> -.137\|4G5> |
| 20 | 36575.2 | 2T2 | -.225\|2D1> .094\|2D3> -.422\|2D5> .460\|2F3> .044\|2F5> .074\|2G3> .609\|2G5> .329\|2H3> .102\|2I5A> .233\|2I5B> |
| 21 | 37509.3 | 2A2 | .813\|2F3> .338\|2F5> -.474\|2I5> |
| 22 | 37626.5 | 4T2 | -.278\|4D5> .947\|4F3> -.163\|4G5> |
| 23 | 37788.2 | 2T1 | .018\|2P3> -.415\|2F3> -.106\|2F5> -.027\|2G3> .250\|2G5> .285\|2H3A> .818\|2H3B>-.053\|2I5> |
| 24 | 38084.2 | 2E | -.179\|2D1> .072\|2D3> -.358\|2D5> -.036\|2G3> .801\|2G5> .422\|2H3> -.118\|2I5> |
| 25 | 38591.7 | 2A1 | -.062\|2S5> -.170\|2G3> .983\|2G5> .022\|2I5> |

TABLE II-b
(suite)

| | | | |
|---|---|---|---|
| 26 | 39049.8 | 2T1 | .006\|2P3> .048\|2F3> .366\|2F5> -.015\|2G3> .431\|2G5> .701\|2H3A>-.284\|2H3B> .325\|2I5> |
| 27 | 39895.0 | 2T2 | -.003\|2D1> .119\|2D3> -.067\|2D5> -.373\|2F3> .491\|2F5> .157\|2G3> .522\|2G5> -.481\|2H3> -.201\|2I5A>-.176\|2I5B> |
| 28 | 40674.6 | 2T1 | .039\|2P3> -.395\|2F3> .064\|2F5> -.050\|2G3> .713\|2G5> -.450\|2H3A>-.270\|2H3B>-.227\|2I5> |
| 29 | 40693.3 | 2E | -.116\|2D1> -.147\|2D3> -.313\|2D5> .004\|2G3> -.557\|2G5> .740\|2H3> -.094\|2I5> |
| 30 | 41391.5 | 2T2 | .031\|2D1> -.177\|2D3> .079\|2D5> -.287\|2F3> -.799\|2F5> -.038\|2G3> .466\|2G5> -.140\|2H3> .008\|2I5A>-.051\|2I5B> |
| 31 | 42645.4 | 2T1 | -.056\|2P3> .131\|2F3> .890\|2F5> .115\|2G3> -.075\|2G5> -.273\|2H3A> .300\|2H3B>-.064\|2I5> |
| 32 | 42677.9 | 2A2 | -.329\|2F3> .938\|2F5> .106\|2I5> |
| 33 | 43440.6 | 2T2 | .167\|2D1> .090\|2D3> .422\|2D5> -.413\|2F3> .199\|2F5> .102\|2G3> .231\|2G5> .638\|2H3> .325\|2I5A>-.010\|2I5B> |
| 34 | 45737.3 | 2A1 | .969\|2S5> .226\|2G3> .100\|2G5> -.015\|2I5> |
| 35 | 51734.8 | 2E | -.107\|2D1> .976\|2D3> .001\|2D5> -.041\|2G3> -.153\|2G5> .050\|2H3> -.095\|2I5> |
| 36 | 52165.8 | 2T2 | .064\|2D1> .960\|2D3> -.003\|2D5> -.002\|2F3> -.220\|2F5> -.122\|2G3> -.044\|2G5> -.025\|2H3> -.047\|2I5A>-.076\|2I5B> |
| 37 | 56234.8 | 2E | .097\|2D1> .057\|2D3> -.107\|2D5> .988\|2G3> .019\|2G5> -.009\|2H3> .013\|2I5> |
| 38 | 56858.9 | 2T1 | .025\|2P3> -.010\|2F3> -.109\|2F5> .990\|2G3> .082\|2G5> .010\|2H3A>-.014\|2H3B> .027\|2I5> |
| 39 | 57283.9 | 2T2 | .061\|2D1> .074\|2D3> -.063\|2D5> .026\|2F3> -.165\|2F5> .967\|2G3> -.153\|2G5> -.009\|2H3> -.015\|2I5A> .010\|2I5B> |
| 40 | 57749.2 | 2A1 | -.240\|2S5> .958\|2G3> .151\|2G5> -.034\|2I5> |
| 41 | 69129.3 | 2T1 | .997\|2P3> .005\|2F3> .057\|2F5> -.014\|2G3> -.056\|2G5> -.001\|2H3A> .005\|2H3B>-.000\|2I5> |
| 42 | 75060.2 | 2T2 | .878\|2D1> -.064\|2D3> -.463\|2D5> -.033\|2F3> .013\|2F5> -.075\|2G3> .011\|2G5> .063\|2H3> .011\|2I5A> .002\|2I5B> |
| 43 | 75345.0 | 2E | .870\|2D1> .091\|2D3> -.462\|2D5> -.141\|2G3> -.004\|2G5> -.044\|2H3> -.004\|2I5> |

## TABLE III

Valeurs des éléments réduits de $H_{So}$ en $cm^{-1}$ au premier et second ordre de perturbation pour ZnSe : $Mn^{2+}$ et ZnS : $Mn^{2+}$ avec $\xi = 300\ cm^{-1}$

| Interaction spin-orbite | | $^4E$ | | $^4T_1$ | | $^4T_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ZnSe : $Mn^{2+}$ | ZnS : $Mn^{2+}$ | ZnSe : $Mn^{2+}$ | ZnS : $Mn^{2+}$ | ZnSe : $Mn^{2+}$ | ZnS : $Mn^{2+}$ |
| $<\|\|So\|\|>$ | | - | - | - 161,84 | - 167,92 | 296 | 299,61 |
| Eléments réduits du second ordre | $\{^6A_1\}$ | - | - | 122,87 | 115,32 | - | - |
| | $\{^4A_1\}$ | - | - | 1,98 | 2,07 | - | - |
| | $\{^4A_2\}$ | - | - | - | - | 62,23 | 62,19 |
| | $\{^4E\}$ | - | - | 123,46 | 121,35 | - 62,23 | - 62,19 |
| | $\{^4T_1\}$ | 28,24 | 27,81 | - 47,13 | - 47,03 | 0,94 | - 0,02 |
| | $\{^4T_2\}$ | 0 | 0 | 196,40 | 193,70 | - 38,44 | - 37,42 |
| | $\{^2A_1\}$ | - | - | - 18,06 | - 17,51 | - | - |
| | $\{^2A_2\}$ | - | - | - | - | - 135,56 | - 127,37 |
| | $\{^2E\}$ | - | - | - 109,12 | - 102,33 | 100,10 | 95,92 |
| | $\{^2T_1\}$ | - 171,60 | - 163,92 | 188,76 | 183,33 | - 175,15 | - 167,29 |
| | $\{^2T_2\}$ | 260,18 | 248,31 | - 425,01 | - 403,39 | 233,29 | 222,98 |

TABLE IV

Effet de l'interaction spin-orbite ($H_{SO}$) en $cm^{-1}$ avec $\xi$ = 300 $cm^{-1}$ pour ZnSe : $Mn^{2+}$ et ZnS : $Mn^{2+}$.

| Niveau | | ZnSe : $Mn^{2+}$ | | | | ZnS : $Mn^{2+}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_{SO}$ au 1° ordre | $H_{SO}$ au 2° ordre | total $H_{SO}$ 1°+2° ordre | $H_{SO}$ diagonalisé | $H_{SO}$ au 1° ordre | $H_{SO}$ au 2° ordre | total $H_{SO}$ 1°+2° ordre | $H_{SO}$ diagonalisé |
| $^4E$ | $\langle \Gamma_6 \mid H_{SO} \mid \Gamma_6 \rangle$ | 0 | - 14,54 | - 14,54 | - 15,23 | 0 | - 13,89 | - 13,89 | - 14,54 |
| | $\langle \Gamma_7 \mid H_{SO} \mid \Gamma_7 \rangle$ | 0 | - 23,80 | - 23,80 | - 23,28 | 0 | - 22,78 | - 22,78 | - 22,31 |
| | $\langle \Gamma_8 \mid H_{SO} \mid \Gamma_8 \rangle$ | 0 | - 19,17 | - 19,17 | - 13,44* | 0 | - 18,34 | - 18,34 | - 12,99* |
| $^4T_1$ | $\langle \Gamma_6 \mid H_{SO} \mid \Gamma_6 \rangle$ | - 42,65 | - 14,19 | - 56,84 | - 56,93 | - 44,25 | - 13,90 | - 58,15 | - 58,19 |
| | $\langle \Gamma_7 \mid H_{SO} \mid \Gamma_7 \rangle$ | 25,59 | - 40,67 | - 15,08 | - 13,47 | 26,55 | - 39,10 | - 12,55 | - 11,08 |
| | $\langle \Gamma_8(3/2) \mid H_{SO} \mid \Gamma_8(3/2) \rangle$ | - 17,06 | - 26,78 | - 43,84 | - 44,97** | - 17,70 | - 26,04 | - 43,74 | - 44,72** |
| | $\langle \Gamma_8(3/2) \mid H_{SO} \mid \Gamma_8(5/2) \rangle$ | 0 | 4,21 | 4,21 | -** | 0 | 4,01 | 4,01 | -** |
| | $\langle \Gamma_8(5/2) \mid H_{SO} \mid \Gamma_8(5/2) \rangle$ | 25,59 | - 28,05 | - 2,46 | - 3,35** | 26,55 | - 27,07 | - 0,52 | - 1,37** |
| $^4T_2$ | $\langle \Gamma_6 \mid H_{SO} \mid \Gamma_6 \rangle$ | - 46,80 | - 20,23 | - 67,03 | - 66,57 | - 47,37 | - 19,54 | - 66,91 | - 66,51 |
| | $\langle \Gamma_7 \mid H_{SO} \mid \Gamma_7 \rangle$ | 78,00 | - 32,27 | 47,73 | 45,77 | 78,96 | - 30,54 | 48,42 | 48,50 |
| | $\langle \Gamma_8(3/2) \mid H_{SO} \mid \Gamma_8(3/2) \rangle$ | 31,20 | - 25,79 | 5,41 | 4,29** | 31,58 | - 24,93 | 6,65 | 5,65** |
| | $\langle \Gamma_8(3/2) \mid H_{SO} \mid \Gamma_8(5/2) \rangle$ | 0 | 1,65 | 1,65 | -** | 0 | 1,63 | 1,64 | -** |
| | $\langle \Gamma_8(5/2) \mid H_{SO} \mid \Gamma_8(5/2) \rangle$ | - 46,80 | - 15,29 | - 62,09 | - 62,33** | - 47,37 | - 14,64 | - 62,01 | - 62,21** |

* Cette valeur est aberrante car elle est influencée par la dégénérescence entre les niveaux $\Gamma_8$ du $(^4_5G)\ ^4E$ et du $(^4_5G)\ ^4A_1$ qui est levée dans un modèle covalent (§ III-2-e).

** Dans le cas de la diagonalisation les deux niveaux $\Gamma_8$ sont mélangés ; c'est le vecteur propre qui nous permet de déterminer si le niveau est de symétrie $\Gamma_8$ (3/2) ou $\Gamma_8$ (5/2). En fait, le mélange des $\Gamma_8$ est faible.

TABLE V

Matrices $M_{E_\theta}$ et $M_{E_\varepsilon}$ définies au § III-4-a d'un opérateur orbital de symétrie E sur un niveau $^4E$. Le signe du haut correspond à une composante de Kramers et celui du bas à l'autre.

| $M_{E_\theta}$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | 0 | 0 | $\pm 1/2$ | 0 |
| $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\pm 1/2$ |
| $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8 \mp 3/2$ | 0 | $\pm 1/2$ | 0 | 0 |

| $M_{E_\varepsilon}$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\pm 1/2$ |
| $\Gamma_7 \mp 1/2$ | 0 | 0 | $\mp 1/2$ | 0 |
| $\Gamma_8 \pm 1/2$ | 0 | $\mp 1/2$ | 0 | 0 |
| $\Gamma_8 \mp 3/2$ | $\pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 |

## TABLE VI

Matrices $M'_{T_{20}}$, $M'_{T_{21}}$ et $M'_{T_{2-1}}$ définies dans le § III-4-b d'un opératuer orbital de symétrie $T_2$ via le spin-orbite sur un niveau $^4E$.

| $M'_{T_{20}}$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | 0 | $\mp \frac{1}{6\sqrt{15}}$ | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{15}}$ |
| $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\pm \frac{1}{6\sqrt{15}}$ | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{15}}$ | 0 |
| $\Gamma_8 \pm 1/2$ | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{15}}$ | 0 | $\pm \frac{1}{6\sqrt{15}}$ |
| $\Gamma_8 \mp 3/2$ | $-\frac{1}{3\sqrt{15}}$ | 0 | $\mp \frac{1}{6\sqrt{15}}$ | 0 |

Les signes doubles correspondent aux deux composantes de Kramers.

| $M'_{T_{2\pm 1}}$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \mp 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \mp 1/2$ | $\Gamma_8 \pm 3/2$ | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{3\sqrt{30}}$ | $-\frac{1}{3\sqrt{30}}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_6 \mp 1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $+\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | 0 |
| $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | $\mp \frac{1}{3\sqrt{30}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{30}}$ | 0 |
| $\Gamma_7 \mp 1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{10}}$ |
| $\Gamma_8 \pm 3/2$ | 0 | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{30}}$ | $\pm \frac{1}{3\sqrt{30}}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8 \mp 1/2$ | $\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8 \mp 3/2$ | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{30}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{1}{3\sqrt{30}}$ | 0 |

Lorsqu'il y a deux signes, celui du haut correspond à la matrice $M'_{T_{21}}$ et celui du bas à la matrice $M'_{T_{2-1}}$.

## TABLE VII

Matrices $M_{E_\theta}$ et $M_{E_\varepsilon}$ définies dans le § III-4-a pour les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$. Les signes doubles correspondent aux deux composantes de Kramers des niveaux.

| $M_{E_\theta}(^4T_1)$ | | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ | $\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $M_{E_\theta}(^4T_2)$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$* | $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$* | $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ |
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | $\pm \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 |
| $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | $\pm \frac{1}{2\sqrt{15}}$ |
| $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$* | $\pm \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | $\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{10}$ | 0 |
| $\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$ | $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | 0 | $\mp \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | $-\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{10}$ |
| $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$* | $\pm \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{10}$ | 0 | $-\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | 0 |
| $\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ | 0 | $\pm \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{10}$ | 0 | $\frac{2}{5\sqrt{3}}$ |

| $M_{E_\varepsilon}(^4T_1)$ | | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ | $\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $M_{E_\varepsilon}(^4T_2)$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$* | $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$* | $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ |
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | $\pm \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ |
| $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | 0 | 0 | $\pm \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | $\mp \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 |
| $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$* | 0 | $\pm \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | $-\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{10}$ |
| $\Gamma_8(3/2)\mp 3/2$ | $\Gamma_8(3/2)\pm 1/2$ | $\pm \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | $-\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{10}$ | 0 |
| $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$* | 0 | $\mp \frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{10}$ | 0 | $\frac{2}{5\sqrt{3}}$ |
| $\Gamma_8(5/2)\mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2)\pm 1/2$ | $\pm \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{10}$ | 0 | $\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | 0 |

* Remarque : pour passer du niveau $^4T_1$ au niveau $^4T_2$ par isomorphisme, nous devons changer le signe des composantes $\Gamma_8 \mp 3/2$.

TABLE VIII - a

Matrice $M_{T_{20}}$ définie dans le § III - 4 - a pour les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$

| $M_{T_{20}}(^4T_1)$ | | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2) \pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2) \mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2) \pm 1/2$ | $\Gamma_8(5/2) \mp 3/2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $M_{T_{20}}(^4T_2)$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $-\Gamma_8(3/2) \mp 3/2$ | $\Gamma_8(3/2) \pm 1/2$ | $-\Gamma_8(5/2) \mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2) \pm 1/2$ |
| $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | $\mp \frac{1}{3\sqrt{2}}$ | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | $-\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}$ |
| $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\pm \frac{1}{3\sqrt{2}}$ | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | $\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}$ | 0 |
| $\Gamma_8(3/2) \pm 1/2$ | $-\Gamma_8(3/2) \mp 3/2$ | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | $\mp \frac{2\sqrt{2}}{15}$ | 0 | $\mp \frac{7}{15\sqrt{2}}$ |
| $\Gamma_8(3/2) \mp 3/2$ | $\Gamma_8(3/2) \pm 1/2$ | $-\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | $\pm \frac{2\sqrt{2}}{15}$ | 0 | $\mp \frac{1}{5\sqrt{2}}$ | 0 |
| $\Gamma_8(5/2) \pm 1/2$ | $-\Gamma_8(5/2) \mp 3/2$ | 0 | $-\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}$ | 0 | $\pm \frac{1}{5\sqrt{2}}$ | 0 | $\mp \frac{1}{15\sqrt{2}}$ |
| $\Gamma_8(5/2) \mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2) \pm 1/2$ | $\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}$ | 0 | $\pm \frac{7}{15\sqrt{2}}$ | 0 | $\pm \frac{1}{15\sqrt{2}}$ | 0 |

Les signes doubles correspondent respectivement aux deux composantes de Kramers

TABLE VIII - b

Matrices $M_{T_{21}}$ et $M_{T_{2-1}}$ définies dans le § III-4-a pour les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$

| $M_{T_{2\pm1}}(^4T_1)$ | | $\Gamma_6^{\pm}1/2$ | $\Gamma_6^{\mp}1/2$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\Gamma_7^{\mp}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $M_{T_{2\pm1}}(^4T_2)$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\Gamma_7^{\mp}1/2$ | $\Gamma_6^{\pm}1/2$ | $\Gamma_6^{\mp}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\pm}1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ | $-\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}5/2$ | $-\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ |
| $\Gamma_6^{\pm}1/2$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{6\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_6^{\mp}1/2$ | $\Gamma_7^{\mp}1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{\sqrt{15}}$ | 0 | 0 |
| $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\Gamma_6^{\pm}1/2$ | 0 | $\mp\frac{1}{3}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{6\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{5}}$ | 0 |
| $\Gamma_7^{\mp}1/2$ | $\Gamma_6^{\mp}1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{\sqrt{15}}$ |
| $\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{2}{2\sqrt{3}}$ |
| $\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{6\sqrt{5}}$ | $\mp\frac{4}{15}$ | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{1}{30}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | $-\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{1}{2\sqrt{3}}$ | 0 | 0 |
| $\Gamma_8(3/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ | $\Gamma_8(3/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | 0 | $-\frac{1}{6\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{4}{15}$ | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{3}{10}$ | 0 |
| $\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | 0 | 0 | $-\frac{1}{\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{1}{2\sqrt{3}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{5}}$ | $\mp\frac{3}{10}$ | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{1}{15}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}1/2$ | $-\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}3/2$ | $-\frac{1}{\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{1}{2\sqrt{3}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Gamma_8(5/2)_{\mp}^{\mp}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)_{\pm}^{\pm}1/2$ | 0 | $\frac{1}{3\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{1}{30}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{15}$ | 0 |

Lorsqu'il y a 2 signes, celui du haut correspond à la matrice $M_{T_{21}}$ et celui du bas à la matrice $M_{T_{2-1}}$

## TABLE IX

Matrices des forces d'oscillateur relatives de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E$. Le calcul a été fait dans le schéma a du § III-5-c en fonction de l'élément réduit

$$\frac{1}{3\sqrt{2}} \sum \frac{\langle {}^6A_1 \| H_{SO} \| {}^4_iT_1 \rangle \langle {}^4_iT_1 \| H_{eq} \| {}^4E \rangle}{W({}^6A_1) - W({}^4_iT_1)}$$

| $T_{20} \equiv D^{(1)}_0$ | | Niveau $^4E$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 3/2$ |
| Niveau $^6A_1$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\mp \frac{1}{3\sqrt{2}}$ | 0 | $-\frac{1}{3\sqrt{2}}$ | 0 |
| | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | 0 | $\frac{1}{\sqrt{10}}$ | 0 | $\pm \frac{1}{\sqrt{10}}$ |
| | $\Gamma_8 \mp 3/2$ | $\frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 | $\pm \frac{1}{3\sqrt{10}}$ | 0 |

Les signes doubles correspondent aux deux composantes de Kramers.

| $T_{2\pm1} = D^{(1)}_{\pm1}$ | | Niveau $^4E$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Gamma_6 \pm 1/2$ | $\Gamma_6 \mp 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \mp 1/2$ | $\Gamma_8 \pm 3/2$ | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 1/2$ | $\Gamma_8 \mp 3/2$ |
| Niveau $^6A_1$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | $\pm \frac{1}{3}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{6}$ | 0 |
| | $\Gamma_7 \mp 1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{3}}$ |
| | $\Gamma_8 \pm 3/2$ | 0 | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{1}{\sqrt{15}}$ |
| | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8 \mp 1/2$ | $-\frac{1}{2\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{\sqrt{15}}$ | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8 \mp 3/2$ | 0 | $\frac{1}{6\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{2}{3\sqrt{5}}$ | 0 |

Les signes doubles correspondent respectivement aux composantes $T_{21}$ et $T_{2-1}$ de l'opérateur de transition $\mathcal{M}$.

## TABLE X - a

Matrices des forces d'oscillateur relatives de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ calculées dans le schéma a du § III-5-c en fonction de l'élément réduit

$$\frac{1}{6\sqrt{3}} \sum_i \frac{\langle {}^6A_1 \| H_{SO} \| {}^4_iT_1 \rangle \langle {}^4_iT_1 \| H_{eq} \| {}^4T_1 \rangle}{W({}^6A_1) - W({}^4_iT_1)}$$

| $T_{20} \equiv D^{(1)}_0$ | | Niveau $^4T_1$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Gamma_6^{\pm}1/2$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\mp}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\mp}3/2$ |
| Niveau $^6A_1$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\mp\frac{1}{\sqrt{3}}$ | 0 | $-\frac{i}{\sqrt{15}}$ | 0 | $\frac{2}{\sqrt{15}}$ | 0 |
| | $\Gamma_8^{\pm}1/2$ | 0 | $-\frac{2}{\sqrt{15}}$ | 0 | $\mp\frac{\sqrt{3}}{5}$ | 0 | $\mp\frac{1}{5\sqrt{3}}$ |
| | $\Gamma_8^{\mp}3/2$ | $\frac{2}{\sqrt{15}}$ | 0 | $\mp\frac{7}{5\sqrt{3}}$ | 0 | $\mp\frac{1}{5\sqrt{3}}$ | 0 |

Les signes doubles correspondent aux deux composantes de Kramers

TABLE X - b

| $T_{2\pm1} \equiv D^{(1)}_{\pm1}$ | | Niveau $^4T_1$ | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Gamma_6^{\pm}\ 1/2$ | $\Gamma_6^{\mp}\ 1/2$ | $\Gamma_7^{\pm}\ 1/2$ | $\Gamma_7^{\mp}\ 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\pm}\ 3/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\pm}\ 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\mp}\ 1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\mp}\ 3/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\pm}\ 3/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\pm}\ 1/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\mp}\ 1/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\mp}\ 3/2$ |
| Niveau $^6A_1$ | $\Gamma_7^{\pm}\ 1/2$ | 0 | $\pm\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{30}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$ | 0 |
| | $\Gamma_7^{\mp}\ 1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{10}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$ |
| | $\Gamma_8^{\pm}\ 3/2$ | 0 | 0 | $-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{1}{\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8^{\mp}\ 1/2$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$ | $\mp\frac{3\sqrt{3}}{5\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}$ | 0 | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8^{\mp}\ 1/2$ | $-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8^{\mp}\ 3/2$ | 0 | $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp\frac{1}{5\sqrt{6}}$ | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}$ | 0 |

Lorsqu'il y a deux signes, celui du haut correspond à la composante $T_{21}$ et celui du bas à la composante $T_{2-1}$ de l'opérateur $\mathcal{M}$.

## TABLE XI - a

Matrices des forces d'oscillateur relatives de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ calculées dans le schéma a du § III-5-c en fonction de l'élément réduit

$$\frac{1}{6\sqrt{3}} \sum_i \frac{\langle {}^6A_1 \| H_{SO} \| {}^4_i T_1 \rangle \langle {}^4_i T_1 \| H_{eq} \| {}^4T_2 \rangle}{W({}^6A_1) - W({}^4T_1)}$$

| $T_{20} \equiv D^{(1)}_0$ | | Niveau $^4T_2$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Gamma_6^{\pm}1/2$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(3/2)^{\mp}3/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\pm}1/2$ | $\Gamma_8(5/2)^{\mp}3/2$ |
| Niveau $^6A_1$ | $\Gamma_7^{\pm}1/2$ | $\mp\frac{1}{3}$ | 0 | $\frac{1}{\sqrt{5}}$ | 0 | $\frac{4}{3\sqrt{5}}$ | 0 |
| | $\Gamma_8^{\pm}1/2$ | 0 | 0 | 0 | $\pm\frac{3}{5}$ | 0 | $\mp\frac{1}{5}$ |
| | $\Gamma_8^{\mp}3/2$ | $\frac{4}{3\sqrt{5}}$ | 0 | $\mp\frac{1}{5}$ | 0 | 0 | $\pm\frac{11}{15}$ |

Les signes doubles correspondent aux deux composantes de Kramers

TABLE XI - b

| $T_{2\pm1} \doteq D^{(1)}_{\pm1}$ | | Niveau $^4T_2$ | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Gamma_6 \mp 1/2$ | $6 \pm 1/2$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | $7 \mp 1/2$ | $\Gamma_8(3/2) \pm 3/2$ | $\Gamma_8(3/2) \pm 1/2$ | $\Gamma_8(3/2) \mp 1/2$ | $\Gamma_8(3/2) \mp 3/2$ | $\Gamma_8(5/2) \pm 3/2$ | $\Gamma_8(5/2) \pm 1/2$ | $\Gamma_8(5/2) \mp 1/2$ | $\Gamma_8(5/2) \mp 3/2$ |
| Niveau $^6A_1$ | $\Gamma_7 \pm 1/2$ | 0 | $\pm \frac{\sqrt{2}}{3}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{\sqrt{10}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}$ | 0 |
| | $\Gamma_7 \mp 1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$ |
| | $\Gamma_8 \pm 3/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{\sqrt{3}}{5\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{2\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}$ |
| | $\Gamma_8 \pm 1/2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{3}{5\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{3\sqrt{2}}{5}$ | 0 | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8 \mp 1/2$ | $-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{\sqrt{3}}{5\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{2\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}$ | 0 | 0 |
| | $\Gamma_8 \mp 3/2$ | 0 | $\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\mp \frac{1}{\sqrt{2}}$ | 0 | 0 | 0 | $\pm \frac{\sqrt{2}}{3}$ | 0 |

Lorsqu'il y a deux signes, ils correspondent respectivement aux composantes $T_{21}$ et $T_{2-1}$ de l'opérateur $\mathcal{M}$.

## TABLE XII

Forme de la matrice vibronique du chapitre VI sur la base $|n_\theta, n_\varepsilon\rangle$. $M_e$, $M'_\theta$ et $M'_\varepsilon$ sont les sous-matrices de la section VI-1 . I représente la matrice unité et $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon effectif. Nous avons volontairement omis l'énergie de repos de l'oscillateur harmonique qui est $(1/2 + 1/2)\,\hbar\omega$ .

| | 0,0 | 0,1 | 1,0 | 0,2 | 1,1 | 2,0 | 0,3 | 1,2 | 2,1 | 3,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | $M_e$ | $\sqrt{S}\,M'_\varepsilon$ | $\sqrt{S}\,M'_\theta$ | | | | | | | |
| 0,1 | $\sqrt{S}\,M'_\varepsilon$ | $M_e + I\hbar\omega$ | | $\sqrt{2S}\,M'_\varepsilon$ | $\sqrt{S}\,M'_\theta$ | | | | | |
| 1,0 | $\sqrt{S}\,M'_\theta$ | | $M_e + I\hbar\omega$ | | $\sqrt{S}\,M'_\varepsilon$ | $\sqrt{2S}\,M'_\theta$ | | | | |
| 0,2 | | $\sqrt{2S}\,M'_\varepsilon$ | | $M_e + 2I\hbar\omega$ | | | $\sqrt{3S}\,M'_\varepsilon$ | $\sqrt{S}\,M'_\theta$ | | |
| 1,1 | | $\sqrt{S}\,M'_\theta$ | $\sqrt{S}\,M'_\varepsilon$ | | $M_e + 2I\hbar\omega$ | | | $\sqrt{2S}\,M'_\varepsilon$ | $\sqrt{2S}\,M'_\theta$ | |
| 2,0 | | | $\sqrt{2S}\,M'_\theta$ | | | $M_e + 2I\hbar\omega$ | | | $\sqrt{S}\,M'_\varepsilon$ | $\sqrt{3S}\,M'_\theta$ |
| 0,3 | | | | $\sqrt{3S}\,M'_\varepsilon$ | | | $M_e + 3I\hbar\omega$ | | | |
| 1,2 | | | | $\sqrt{S}\,M'_\theta$ | $\sqrt{2S}\,M'_\varepsilon$ | | | $M_e + 3I\hbar\omega$ | | |
| 2,1 | | | | | $\sqrt{2S}\,M'_\theta$ | $\sqrt{S}\,M'_\varepsilon$ | | | $M_e + 3I\hbar\omega$ | |
| 3,0 | | | | | | $\sqrt{3S}\,M'_\theta$ | | | | $M_e + 3I\hbar\omega$ |

TABLE XIII Diagonalisation de l'hamiltonien vibronique dans le cas de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnSe, sans contrainte. Seuls les six niveaux à zéro-phonon sont représentés avec leurs vecteurs propres limités à n=1.

EFFET JAHN-TELLER, COUPLAGE AU MODE E (SANS (1/2+1/2) $\hbar\omega$)

NOMBRE DE PHONONS= 10 R'($\hbar\omega$)= 12.000 S($\hbar\omega$)= 1.400

$\hbar\omega$= 60.000CM-1 R'= 720.000CM-1 $V_E$*$E_\theta$= .000CM-1

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ENERGIE ( HB ) = | -2.599652 | -2.599652 | -2.426122 | -2.188944 | -1.967789 | -1.967789 |
| ENERGIE (CM-1) = | -155.979 | -155.979 | -145.567 | -131.337 | -118.067 | -118.067 |
| E RELATIVE(CM-1) = | .000 | .000 | 10.412 | 24.643 | 37.912 | 37.912 |
| Forces d'oscillateur F0 E//( 0 0 1)= | .03270135 | .14592347 | .10808854 | .00000000 | .00707925 | .00968745 |
| F0 E//( 1 1 0)= | .11761794 | .06100688 | .10808854 | .00000000 | .00903540 | .00773130 |
| F0 E//( 1 1 1)= | $.089_{31241}$ | $.089_{31241}$ | $.10808854$ | .00000000 | .00838335 | .00838335 |
| ( G6 1/2 )*( 0T, 0E) | -.00000000 | -.00000000 | .83357956 | -.00000000 | -.00000000 | .00000000 |
| ( G7 1/2 )*( 0T, 0E) | -.00000000 | .00000000 | .00000000 | -.15724159 | .00000000 | .00000000 |
| (G8A 1/2 )*( 0T, 0E) | .00904900 | .02082158 | .00000000 | .00000000 | .23815600 | -.06264212 |
| (G8A-3/2 )*( 0T, 0E) | -.02082158 | .00904900 | -.00000000 | -.00000000 | -.06264212 | $-.2_{3815600}$ |
| (G8B 1/2 )*( 0T, 0E) | $.30193_{038}$ | .69473585 | .00000000 | -.00000000 | -.11808440 | .03105971 |
| (G8B-3/2 )*( 0T, 0E) | -.69473585 | $.30193_{038}$ | -.00000000 | .00000000 | .03105971 | .11808440 |
| ( G6 1/2 )*( 0T, 1E) | .14736259 | $-.06404340$ | .00000000 | -.00000000 | -.17017535 | -.64698133 |
| ( G7 1/2 )*( 0T, 1E) | -.05475506 | -.12599030 | -.00000000 | .00000000 | -.04489487 | .01180869 |
| (G8A 1/2 )*( 0T, 1E) | -.06598073 | .02867505 | .00000000 | .06204897 | .02650950 | .10078515 |
| (G8A-3/2 )*( 0T, 1E) | .02867505 | .06598073 | .19237913 | -.00000000 | -.10078515 | .02650950 |
| (G8B 1/2 )*( 0T, 1E) | $-.31912_{096}$ | .13868913 | .00000000 | $-.5_{093712}0$ | $-.c55235_{06}$ | $-.2_{0999546}$ |
| (G8B-3/2 )*( 0T, 1E) | .13868913 | $.31912_{096}$ | $-.2_{5580495}$ | .00000000 | $.20999_{546}$ | $-.0_{5523506}$ |
| ( G6 1/2 )*( 1T, 0E) | $-.06404340$ | -.14736259 | -.00000000 | .00000000 | .64698133 | -.17017535 |
| ( G7 1/2 )*( 1T, 0E) | -.12599030 | .05475506 | -.00000000 | .00000000 | -.01180869 | -.04489487 |
| (G8A 1/2 )*( 1T, 0E) | -.02867505 | -.06598073 | .19237913 | .00000000 | .10078515 | -.02650950 |
| (G8A-3/2 )*( 1T, 0E) | -.06598073 | .02867505 | .00000000 | -.06204897 | .02650950 | .10078515 |
| (G8B 1/2 )*( 1T, 0E) | -.13868913 | -.31912096 | -.25580495 | .00000000 | -.20999546 | .05523506 |
| (G8B-3/2 )*( 1T, 0E) | $-.31912_{096}$ | .13868913 | .00000000 | $-.5_{093712}0$ | $-.0_{55235}06$ | $-.2_{0999546}$ |

TABLE XIVa: Diagonalisation de l'hamiltonien vibronique dans le cas de la transition $^6A_1 \longrightarrow {}^4T_2$ de ZnSe, avec une contrainte $e_\theta$ telle que $e_\theta \times V'_E = 11,5 cm^{-1}$ (cas $\vec{P}$ // [001], $P = 5 \times 10^8$ dynes/cm$^2$).

EFFET JAHN-TELLER, COUPLAGE AU MODE E (SANS (1/2+1/2)$\hbar\omega$)

NOMBRE DE PHONONS= 10 R($\hbar\omega$)= 12.000 S($\hbar\omega$)= 1.400

$\hbar\omega$= 60.000CM-1 R'= 720.000CM-1 $V'_E * E_\theta$= 11.500CM-1

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ENERGIE ( HO ) = | -2.687905 | -2.548379 | -2.425054 | -2.191247 | -2.020108 | -1.908898 |
| ENERGIE (CM-1) = | -161.274 | -152.903 | -145.503 | -131.475 | -121.206 | -114.534 |
| E RELATIVE(CM-1) = | .000 | 8.372 | 15.771 | 29.800 | 40.068 | 46.740 |
| Forces d'oscillateur F0 E//( 0 0 1) = | .00527821 | .12430836 | .13790330 | .01047544 | .01882363 | .00937778 |
| F0 E//( 1 1 0) = | .12701536 | .07446872 | .08336528 | .00816064 | .00737224 | .00809698 |
| F0 E//( 1 1 1) = | .08643631 | .09108193 | .10154462 | .00578961 | .01118937 | .00852392 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ( G6 1/2 )*( OT, OE) | -.00000000 | .30889860 | -.75700822 | -.00000000 | .16380598 | .00000000 |
| ( G7 1/2 )*( OT, OE) | -.04112402 | .00000000 | .00000000 | -.14648700 | -.00000000 | .03350284 |
| (G8A 1/2 )*( OT, OE) | -.00000000 | .01852695 | -.06875123 | -.00000000 | -.24021449 | -.00000000 |
| (G8A-3/2 )*( OT, OE) | -.03853612 | .00000000 | -.00000000 | -.02561338 | .00000000 | -.23227665 |
| (G8B 1/2 )*( OT, OE) | .00000000 | -.69991977 | -.27692377 | -.00000000 | .03946769 | .00000000 |
| (G8B-3/2 )*( OT, OE) | -.74478676 | -.00000000 | .00000000 | .19145531 | .00000000 | .14181994 |
| ( G6 1/2 )*( OT, 1E) | .13729639 | -.00000000 | .00000000 | -.13087134 | .00000000 | -.66464713 |
| ( G7 1/2 )*( OT, 1E) | -.00000000 | .11360420 | .06107614 | .00000000 | .03344743 | .00000000 |
| (G8A 1/2 )*( OT, 1E) | -.05121825 | .00000000 | .00000000 | .07524370 | -.00000000 | .06340231 |
| (G8A-3/2 )*( OT, 1E) | -.00000000 | -.01106441 | -.18290954 | -.00000000 | .12473506 | .00000000 |
| (G8B 1/2 )*( OT, 1E) | -.25836611 | .00000000 | .00000000 | .50504464 | .00000000 | -.29809691 |
| (G8B-3/2 )*( OT, 1E) | .00000000 | -.41763380 | .05168782 | -.00000000 | -.30321359 | -.00000000 |
| ( G6 1/2 )*( 1T, OE) | -.00000000 | .20426138 | -.04070023 | -.00000000 | -.63949497 | -.00000000 |
| ( G7 1/2 )*( 1T, OE) | -.14566249 | .00000000 | -.00000000 | .00039232 | -.00000000 | -.05421478 |
| (G8A 1/2 )*( 1T, OE) | -.00000000 | .15160577 | -.17480898 | -.00000000 | -.10714847 | -.00000000 |
| (G8A-3/2 )*( 1T, OE) | -.08137022 | .00000000 | -.00000000 | -.04012969 | -.00000000 | .10286251 |
| (G8B 1/2 )*( 1T, OE) | .00000000 | .20156454 | .39645637 | -.00000000 | .14874900 | .00000000 |
| (G8B-3/2 )*( 1T, OE) | -.42869451 | -.00000000 | .00000000 | -.47393798 | -.00000000 | -.10762900 |

TABLE XIV b: Diagonalisation de l'hamiltonien vibronique dans le cas de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnSe, avec une contrainte $e_\theta$ telle que $e_\theta \times V'_E = -12,6 cm^{-1}$ (cas $\vec{P}//[110]$ , $P = 11 \times 10^8$ dynes/cm$^2$).

EFFET JAHN-TELLER, COUPLAGE AU MODE E (SANS (1/2+1/2)$\hbar\omega$)

NOMBRE DE PHONONS = 10 — $R'(\hbar\omega)$ = 12.000 — $S(\hbar\omega)$ = 1.400

$\hbar\omega$ = 60.000CM-1 — R' = 720.000CM-1 — $V_E * E_\theta$ = -12.600CM-1

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ENERGIE ( HO ) = | -2.686849 | -2.546531 | -2.436439 | -2.190920 | -2.017474 | -1.908710 |
| ENERGIE (CM-1) = | -161.211 | -152.792 | -146.186 | -131.455 | -121.048 | -114.523 |
| E RELATIVE(CM-1) = | .000 | 8.419 | 15.025 | 29.756 | 40.163 | 46.688 |
| Forces d'oscillateur F0 E//( 0 0 1) = | .18734991 | .00655702 | .10329674 | .00267904 | .00737789 | .00443497 |
| F0 E//( 1 1 0) = | .04210583 | .11932991 | .10510417 | .01214655 | .00519680 | .01749238 |
| F0 E//( 1 1 1) = | .09052052 | .08173895 | .10450169 | .00899071 | .00592383 | .01313991 |
| ( G6 1/2 )*( 0T, 0E) | .12910334 | -.00000000 | .81116456 | .00000000 | .00000000 | -.13534557 |
| ( G7 1/2 )*( 0T, 0E) | .00000000 | -.05449043 | -.00000000 | .13843362 | -.04543596 | -.00000000 |
| (G8A 1/2 )*( 0T, 0E) | .03005984 | -.00000000 | -.06978003 | .00000000 | -.00000000 | -.22120808 |
| (G8A-3/2 )*( 0T, 0E) | .00000000 | .00786477 | -.00000000 | -.07159776 | -.24254568 | .00000000 |
| (G8B 1/2 )*( 0T, 0E) | .75144466 | -.00000000 | -.10333643 | .00000000 | .00000000 | .18626720 |
| (G8B-3/2 )*( 0T, 0E) | .00000000 | .72486198 | .00000000 | .23345666 | .01623261 | .00000000 |
| ( G6 1/2 )*( 0T, 1E) | -.00000000 | -.16724056 | .00000000 | -.23213974 | -.61480698 | -.00000000 |
| ( G7 1/2 )*( 0T, 1E) | -.14211509 | .00000000 | .03646996 | -.00000000 | .00000000 | .04890355 |
| (G8A 1/2 )*( 0T, 1E) | -.00000000 | .09683472 | -.00000000 | -.00282124 | .13629359 | -.00000000 |
| (G8A-3/2 )*( 0T, 1E) | .09534267 | -.00000000 | .20168535 | .00000000 | .00000000 | .08158551 |
| (G8B 1/2 )*( 0T, 1E) | -.00000000 | .46750597 | .00000000 | -.45938589 | -.09641312 | -.00000000 |
| (G8B-3/2 )*( 0T, 1E) | .28655764 | -.00000000 | -.33023073 | -.00000000 | .00000000 | -.11699802 |
| ( G6 1/2 )*( 1T, 0E) | -.15232683 | -.00000000 | -.07912699 | .00000000 | -.00000000 | -.65776768 |
| ( G7 1/2 )*( 1T, 0E) | .00000000 | .12759605 | -.00000000 | .00272227 | -.03945752 | -.00000000 |
| (G8A 1/2 )*( 1T, 0E) | -.04118849 | -.00000000 | .17954050 | .00000000 | .00000000 | -.08074434 |
| (G8A-3/2 )*( 1T, 0E) | -.00000000 | .05549320 | .00000000 | .09852843 | .08838601 | -.00000000 |
| (G8B 1/2 )*( 1T, 0E) | -.39046935 | .00000000 | -.16000130 | -.00000000 | .00000000 | .27616219 |
| (G8B-3/2 )*( 1T, 0E) | .00000000 | .21848359 | .00000000 | .47568164 | -.38842118 | -.00000000 |

TABLE XV: Diagonalisation de l'hamiltonien vibronique dans le cas de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de ZnS, sans contrainte. Seuls les six niveaux à zéro-phonon sont représentés avec leurs vecteurs propres limités à n=1.

EFFET JAHN-TELLER, COUPLAGE AU MODE E (SANS (1/2+1/2)$\hbar\omega$)

NOMBRE DE PHONONS= 5 R'($\hbar\omega$)= 5.000 S($\hbar\omega$)= .700

$\hbar\omega$ = 70.000CM-1 R'= 350.000CM-1

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ENERGIE ( HO ) | = | -1.225661 | -1.225661 | -1.171111 | -.757726 | -.741436 | -.741436 |
| ENERGIE (CM-1) | = | -85.796 | -85.796 | -81.978 | -53.041 | -51.900 | -51.900 |
| E RELATIVE(CM-1) | = | .000 | .000 | 3.819 | 32.755 | 33.896 | 33.896 |
| Forces d'oscillateur FO E//( 0 0 1) | = | .02538233 | .19500045 | .12019989 | .00000000 | .01992926 | .02454527 |
| FO E//( 1 1 0) | = | .15259592 | .06778686 | .12019989 | .00000000 | .02339127 | .02108326 |
| FO E//( 1 1 1) | = | .11019139 | .11019139 | .12019989 | .00000000 | .02223726 | .02223726 |
| ( G6 1/2 )*( 0T, 0E) | | -.00000000 | -.00000000 | -.87904129 | -.00000000 | .00000000 | -.00000000 |
| ( G7 1/2 )*( 0T, 0E) | | -.00000000 | .00000000 | .00000000 | .31117150 | -.00000000 | -.00000000 |
| (G8A 1/2 )*( 0T, 0E) | | .00499072 | .01650670 | -.00000000 | .00000000 | -.38729198 | .25889439 |
| (G8A-3/2 )*( 0T, 0E) | | .01650670 | -.00499072 | -.00000000 | -.00000000 | -.25889439 | -.38729198 |
| (G8B 1/2 )*( 0T, 0E) | | .24354581 | .80552311 | -.00000000 | -.00000000 | .04876100 | -.03259543 |
| (G8B-3/2 )*( 0T, 0E) | | .80552311 | -.24354581 | .00000000 | .00000000 | .03259543 | .04876100 |
| ( G6 1/2 )*( 0T, 1E) | | -.13539882 | .04093714 | -.00000000 | -.00000000 | -.34981362 | -.52330223 |
| ( G7 1/2 )*( 0T, 1E) | | -.05277658 | -.17455754 | .00000000 | -.00000000 | .04783788 | -.03197835 |
| (G8A 1/2 )*( 0T, 1E) | | .09381553 | -.02836465 | -.00000000 | -.08144561 | .08535254 | .12768278 |
| (G8A-3/2 )*( 0T, 1E) | | .02836465 | .09381553 | -.24145021 | -.00000000 | .12768278 | -.08535254 |
| (G8B 1/2 )*( 0T, 1E) | | .26904688 | -.08134495 | .00000000 | -.54816483 | -.13736848 | -.20549581 |
| (G8B-3/2 )*( 0T, 1E) | | .08134495 | .26904688 | .16966994 | .00000000 | -.20549581 | .13736848 |
| ( G6 1/2 )*( 1T, 0E) | | -.04093714 | -.13539882 | .00000000 | .00000000 | -.52330223 | .34981362 |
| ( G7 1/2 )*( 1T, 0E) | | .17455754 | -.05277658 | .00000000 | -.00000000 | -.03197835 | -.04783788 |
| (G8A 1/2 )*( 1T, 0E) | | -.02836465 | -.09381553 | -.24145021 | .00000000 | -.12768278 | .08535254 |
| (G8A-3/2 )*( 1T, 0E) | | .09381553 | -.02836465 | .00000000 | .08144561 | .08535254 | .12768278 |
| (G8B 1/2 )*( 1T, 0E) | | -.08134495 | -.26904688 | .16966994 | -.00000000 | .20549581 | -.13736848 |
| (G8B-3/2 )*( 1T, 0E) | | .26904688 | -.08134495 | .00000000 | .54816483 | -.13736848 | -.20549581 |

# ANNEXE I

## Comportement des harmoniques sphériques $Y_m^{(L)}$ en symétrie cubique.

Nous donnons dans cette annexe les combinaisons des kets $|Lm>$ qui se comportent comme les différents composantes $\gamma$ des représentations $\Gamma$ pour les groupes O,Td et Oh . Nous notons ces combinaisons $|L\Gamma\gamma>$ . Nous avons :

$$|L\Gamma\gamma> = \sum_m (Lm|L\Gamma\gamma) \quad |Lm>$$

les $(Lm|L\Gamma\gamma)$ représentent les coefficients de décomposition que nous calculons ci-dessous. Pour le groupe O , ces coefficients sont ceux proposés par Griffith (table A 19 de /27/). Nous indiquons ici la manière de les utiliser pour les groupes Td et Oh . Ils satisfont aux conditions suivantes :

i) l'axe de quantification des moments orbitaux est un axe d'ordre 4 du cube ;

ii) ils sont exprimés dans le système tétragonal complexe de Griffith /28/, c'est à dire que pour les représentations $T_1$ et $T_2$ nous utilisons les composantes -1, O et 1 à la place des composantes x,y, et z (ou $\xi$ , $\eta$ et $\zeta$) :

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i\,T_x + T_y),$$

$$T_o = i\,T_z \ ,$$

$$T_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(i\,T_x + T_y) \ ;$$

iii) le choix des phases est tel que nous avons les relations suivantes :

$$(L\,h\,\theta\,|\,Lm) = (Lm\,|\,L\,h\,\theta) = [-1]^{h+\theta}(-1)^{L-m}\ (L-m|\ h-\theta)$$

où $[-1]^{h+\theta}$ est un coefficient de phase défini par Griffith/28/.

### A I - 1 Cas du groupe O

Pour le groupe O, nous utilisons les coefficients de décomposition $(Lm|L\Gamma\gamma)$ donnés par Griffith (table A 19 de /27/). Nous les rappelons page suivante :

$J = 0 \quad |A_1 a_1\rangle = |0\,0\rangle$

$J = 1 \quad |T_1 1\rangle = |1\,1\rangle$

$|T_1 0\rangle = |1\,0\rangle$

$|T_1 -1\rangle = |1\,-1\rangle$

$J = 2 \quad |E\theta\rangle = |2\,0\rangle$

$|E\epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2\,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2\,-2\rangle$

$|T_2 1\rangle = |2\,-1\rangle$

$|T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2\,2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2\,-2\rangle$

$|T_2 -1\rangle = -|2\,1\rangle$

$J = 3 \quad |A_2 a_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|3\,2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|3\,-2\rangle$

$|T_1 1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}|3\,-3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|3\,1\rangle$

$|T_1 0\rangle = |3\,0\rangle$

$|T_1 -1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}|3\,3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|3\,-1\rangle$

$|T_2 1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|3\,3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}|3\,-1\rangle$

$|T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|3\,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|3\,-2\rangle$

$|T_2 -1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|3\,-3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}|3\,1\rangle$

$J = 4 \quad |A_1 a_1\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}|4\,0\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}|4\,4\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}|4\,-4\rangle$

$|E\theta\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}|4\,0\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}|4\,4\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}|4\,-4\rangle$

$|E\epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|4\,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|4\,-2\rangle$

$|T_1 1\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{2}}|4\,-3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}|4\,1\rangle$

$|T_1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|4\,4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|4\,-4\rangle$

$|T_1 -1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}|4\,3\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}|4\,-1\rangle$

$|T_2 1\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}|4\,3\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|4\,-1\rangle$

$|T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|4\,2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|4\,-2\rangle$

$|T_2 -1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}|4\,1\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}|4\,-3\rangle$

$J = 5 \quad |E\theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,-4\rangle$

$|E\epsilon\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|5\,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,-2\rangle$

$|aT_1 1\rangle = \frac{3\sqrt{7}}{8\sqrt{2}}|5\,5\rangle + \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}|5\,-3\rangle + \frac{\sqrt{15}}{8}|5\,1\rangle$

$|aT_1 0\rangle = |5\,0\rangle$

$|aT_1 -1\rangle = \frac{3\sqrt{7}}{8\sqrt{2}}|5\,-5\rangle + \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}|5\,3\rangle + \frac{\sqrt{15}}{8}|5\,-1\rangle$

$|bT_1 1\rangle = \frac{\sqrt{5}}{8\sqrt{2}}|5\,5\rangle - \frac{9\sqrt{2}}{16}|5\,-3\rangle + \frac{\sqrt{21}}{8}|5\,1\rangle$

$|bT_1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,4\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,-4\rangle$

$|bT_1 -1\rangle = \frac{\sqrt{5}}{8\sqrt{2}}|5\,-5\rangle - \frac{9\sqrt{2}}{16}|5\,3\rangle + \frac{\sqrt{21}}{8}|5\,-1\rangle$

$|T_2 1\rangle = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}}|5\,-5\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}|5\,3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4}|5\,-1\rangle$

$|T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|5\,-2\rangle$

$|T_2 -1\rangle = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}}|5\,5\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}|5\,-3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4}|5\,1\rangle$

$J = 6 \quad |A_1 a_1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}|6\,0\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4}|6\,4\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4}|6\,-4\rangle$

$|A_2 a_2\rangle = \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}}|6\,2\rangle + \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}}|6\,-2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}|6\,6\rangle - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}|6\,-6\rangle$

$|E\theta\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}|6\,0\rangle + \frac{1}{4}|6\,4\rangle + \frac{1}{4}|6\,-4\rangle$

$|E\epsilon\rangle = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}|6\,2\rangle + \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}|6\,-2\rangle + \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}}|6\,6\rangle + \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}}|6\,-6\rangle$

$|T_1 1\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}|6\,1\rangle - \frac{\sqrt{30}}{8}|6\,-3\rangle - \frac{\sqrt{22}}{8}|6\,5\rangle$

$|T_1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,-4\rangle$

$|T_1 -1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{4}|6\,-1\rangle + \frac{\sqrt{30}}{8}|6\,3\rangle + \frac{\sqrt{22}}{8}|6\,-5\rangle$

$|aT_2 1\rangle = \frac{\sqrt{10}}{16}|6\,-1\rangle - \frac{9}{16}|6\,3\rangle + \frac{\sqrt{165}}{16}|6\,-5\rangle$

$|aT_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,-2\rangle$

$|aT_2 -1\rangle = -\frac{\sqrt{10}}{16}|6\,1\rangle + \frac{9}{16}|6\,-3\rangle - \frac{\sqrt{165}}{16}|6\,5\rangle$

$|bT_2 1\rangle = \frac{3\sqrt{22}}{16}|6\,-1\rangle + \frac{\sqrt{55}}{16}|6\,3\rangle + \frac{\sqrt{3}}{16}|6\,-5\rangle$

$|bT_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,6\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,-6\rangle$

$|bT_2 -1\rangle = -\frac{3\sqrt{22}}{16}|6\,1\rangle - \frac{\sqrt{55}}{16}|6\,-3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{16}|6\,5\rangle$

AI -2. Cas du groupe Td

Le groupe Td est isomorphe au groupe O , mais nous ne pouvons pas directement utiliser les coefficients de décompositions $(Lm|\ L\Gamma\gamma)$ du groupe O .

AI - 2.a Isomorphisme entre O et Td

La table de caractères pour les groupes O et Td est la suivante /104/ :

| O | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_2'$ | $6C_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Td | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6_{\sigma d}$ | $6\,S_4$ |
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| $T_1$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| $T_2$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |

Les éléments de symétrie E, $C_3$ et $C_2$ sont les mêmes pour les groupes O et Td. Alors que pour obtenir les éléments $\sigma d$ et $S_4$ de Td, il faut faire agir une inversion I sur les éléments $C_2'$ et $C_4$ de O .

AI - 2b Caractères des $\mathcal{Y}_j$ dans les opérations de symétrie

Nous allons comparer les caractères des harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_j$ dans les opérations de symétrie de Td à ceux dans O .

Pour les classes E, $C_3$ et $C_2$ les caractères des $\mathcal{Y}_j$ sont les mêmes pour Td et O .

Pour les classes $\sigma d$ et $S_4$ de Td nous devons considérer l'action de l'inversion sur les $\mathcal{Y}_j$ . La matrice, qui représente le comportement d'une $\mathcal{Y}_j$ lors d'une inversion, est la matrice unité que multiplie la parité p de $\mathcal{Y}_j$ . Ce qui fait que les caractères des $\mathcal{Y}_j$ des classes $\sigma d$ et $S_4$ sont les suivants :

$$\left.\begin{aligned} \chi^{\sigma d}(\mathcal{Y}_j) &= \chi^{C_2}(\mathcal{Y}_j) \times p \\ \chi^{S_4}(\mathcal{Y}_j) &= \chi^{C_4}(\mathcal{Y}_j) \times p \end{aligned}\right\} \qquad \text{avec } p = \prod_i (-1)^{\ell_i}$$

Donc, pour les classes $\sigma d$ et $S_4$ de Td, les caractères des $\mathcal{D}_j$ sont :

i) les mêmes que ceux de O pour les $\mathcal{D}_j^+$ (pairs),

ii) du signe opposé à ceux de O pour les $\mathcal{D}_j^-$ (impairs).

Si nous comparons ces résultats avec la table de caractère (paragraphe AI - 2 - a), nous constatons que pour passer des caractères de $\mathcal{D}_j^+$ à $\mathcal{D}_j^-$ il faut multiplier les caractères des $\mathcal{D}_j^+$ par les caractères de la représentation $A_2$ .

AI - 2c Valeurs des $(Lm|L\Gamma\gamma)$ pour Td :

Pour les moments angulaires pairs $(\mathcal{D}_j^+)$, les coefficients de décomposition en symétrie ponctuelle de Td sont les mêmes que ceux de O :

$$\text{pour } \mathcal{D}_j^+ \Rightarrow (J^+m|J^+\Gamma\gamma)_{Td} = (Jm|J\Gamma\gamma)_O$$

Pour les moments angulaires impairs $(\mathcal{D}_j^-)$, les coefficients de décomposition en symétrie ponctuelle pour Td sont reliés à ceux de O par :

$$\text{pour } \mathcal{D}_j^- \Rightarrow (J^-m|J^-\Gamma\gamma)_{Td} = (J^+m|J^+A_2\otimes\Gamma\gamma)_{Td} = (Jm|JA_2\otimes\Gamma\gamma)_O$$

Nous rappelons ci-dessous le résultat de $A_2 \otimes \Gamma\gamma$.

| $\Gamma\gamma$ | $A_1$ | $A_2$ | $E_\theta$ | $E_\varepsilon$ | $T_1 i$ | $T_2 i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_2 \otimes \Gamma\gamma$ | $A_2$ | $A_1$ | $E_\varepsilon$ | $-E_\theta$ | $T_2 i$ | $T_1 i$ |

avec i = x, y ou z .

AI - 3 Cas du groupe Oh

Le groupe Oh est le résultat du produit du groupe O par les groupe $C_i$. L'inversion I est donc un élément de symétrie de Oh. La parité du moment

angulaire se retrouvera directement dans la parité de la représentation. Nous avons simplement

| |
|---|
| pour $\mathcal{D}^{+}_{j} \rightarrow (J^{+}m\,|J^{+}\,\Gamma\,\gamma^{+})_{oh} \equiv (Jm\,|J\,\Gamma\gamma)_{o}$ , |
| pour $\mathcal{D}^{-}_{j} \rightarrow (J^{-}m\,|J^{-}\,\Gamma\,\gamma^{-})_{oh} \equiv (Jm\,|J\,\Gamma\gamma)_{o}$ . |

# ANNEXE II

## Comportement des opérateurs tensoriels irréductibles dans la réduction en symétrie de $\mathcal{R}_3$ aux groupes cubiques (O,Td ou Oh).

---

Dans ce travail nous avons utilisé deux formalismes : celui de la spectroscopie atomique basé sur les propriétés du groupe des rotations $\mathcal{R}_3$ /29/ /30/ , et celui de la théorie du champ cristallin basé sur les propriétés des groupes finis ponctuels /27/ /28/ /35/. Ces deux formalismes peuvent être reliés avec les coefficients U définis par Buch /44/.

Dans cette annexe nous rappelons la définition des coefficients U ainsi que leurs principales propriétés. Dans le cas des groupes O, Td et Oh, nous donnons leurs valeurs qui sont compatibles avec les coefficients de décomposition $(Lm|L\,\Gamma\gamma)$ proposés par Griffith /27/ (et donnés dans l'annexe I) ainsi qu'avec les V de griffith /28/ que nous rappelerons à la fin de cette annexe.

### AII - 1 Définition des coefficients U de Buch

Dans $\mathcal{R}_3$, le théorème du Wigner-Eckhart relatif aux opérateurs tensoriels irréductibles nous permet d'écrire pour la composante q d'un opérateur de rang k :

$$\langle Lm|\{Kq\}|L'm'\rangle = (-1)^{L-m} \begin{pmatrix} L & K & L' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle L\|\{k\}\|L')\rangle$$

où $\langle L\|\{k\}\|L'\rangle$ est l'élément de matrice réduit, $\begin{pmatrix} L & K & L' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$ est un 3j (tabulé dans Rotenberg et al. /43/).

Lorsque la symétrie est réduite de $\mathcal{R}_3$ au groupe fini g nous pouvons faire apparaître des combinaisons linéaires des opérateurs $\{Kq\}$ qui se tranforment comme la composante $\gamma$ de la représentation $\Gamma$ du groupe g . Nous avons :

$$\{K\,\Gamma\gamma\} = \sum_q (Kq|K\,\Gamma\gamma)\ \{Kq\}\ ,$$

où les coefficients de décomposition $(Kq|K\Gamma\gamma)$ sont donnés dans l'annexe I .

Si nous appliquons le formalisme de Griffith /28/ sur cet opérateur, nous obtenons :

$$<L\ h\theta\ |\ \{K\ \Gamma\gamma\}\ \|\ L'h'\theta'> = [-1]^{h+\theta}\ V\begin{pmatrix} h & h' & K \\ -\theta & \theta' & \gamma \end{pmatrix} <L\,h\,\|\,\{K\ \Gamma\}\|\ L'h'> \text{ où}$$

$V\begin{pmatrix} h & h'\Gamma \\ -\theta & \theta'\gamma \end{pmatrix}$ est un coefficient de symétrie défini et tabulé par Griffith /28/,

$[-1]^{h+\theta}$ est un coefficient de phase défini par Griffith /28/ qui n'apparaît que sur les bases complexes.

Buch /44/ a relié les deux éléments réduits définis précédemment par un coefficient U de façon à respecter le théorème de Racah /29/ sur les réductions en symétrie :

$$<L\,h\,\|\,\{K\ \Gamma\}\|\ L'h'> = U\begin{Bmatrix} h & h'\Gamma \\ L & L'\ K \end{Bmatrix} <L\|\ \{\ K\}\ \|\ L'>\ .$$

Le calcul des coefficients U s'effectue en trois étapes :

i) exprimons $<L\,h\,\theta|\ \{K\ \Gamma\gamma\}\ |\ L'h'\theta'>$ dans $\mathcal{R}_3$ : $<L\,h\,\theta|\ \{K\ \Gamma\gamma\}|\ L'h'\theta> =$

$$\sum_{mqm'} (L\,h\,\theta\ |\ Lm)(Kq\,|\,K\Gamma\gamma)(L'm'|\ L'h'\theta')(-1)^{L-m} \begin{pmatrix} L & K & L' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} <L\|\ K\|\ L'>$$

ii) utilisons la condition de normalisation des V de Griffith (formule 2.19 de /28/) :

$$\sum_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} A & B & C \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix}^2 = \delta\ (A,B,C)\ ,$$

$$\text{ou}\quad \delta\,(A,B,C) = \begin{cases} 1 & \text{si}\quad A \otimes B \supset C \\ 0 & \text{si}\quad A \otimes B \not\supset C\ . \end{cases}$$

Calculons donc

$$\sum_{\theta\gamma\theta} [-1]^{h+\theta}\ V\begin{pmatrix} h & h'\Gamma \\ -\theta & \theta'\gamma \end{pmatrix} <L\,h\,\theta|\ \{K\ \Gamma\gamma\}|L'h'\theta'>$$

$$= \sum_{\theta\gamma\theta} ([-1]^{h+\theta})^2\ V\begin{pmatrix} h & h'\Gamma \\ -\theta & \theta'\gamma \end{pmatrix}^2 <L\,h\|\ \{K\Gamma\}\ \|\ L'h'>$$

$$= <L\,h\|\ \{K\Gamma\}\|\ L'h'>$$

iii) Si nous comparons les expressions obtenues en i et ii nous obtenons la valeur des U :

$$U\begin{Bmatrix} h\ h'\Gamma \\ L\ L'K \end{Bmatrix} = \sum_{\substack{mqm \\ \theta\gamma\theta}} [-1]^{h+\theta} (-1)^{L-m} V\begin{pmatrix} h\ h'\Gamma \\ -\theta\ \theta'\gamma \end{pmatrix}\begin{pmatrix} L\ K\ L' \\ -m\ q\ m' \end{pmatrix}$$

$$x\ (Lh\theta|Lm)\ (Kq|K\Gamma\gamma)\ (L'm'|L'h'\theta)\ .$$

En utilisant les propriétés des coefficients de décomposition $(Lm|L\Gamma\gamma)$ donnés dans l'annexe I, nous pouvons nous départir des facteurs de phase :

$$U\begin{Bmatrix} \Gamma_1\ \Gamma_2\ \Gamma_3 \\ L_1\ L_2\ L_3 \end{Bmatrix} = \sum_{\substack{m_1m_2m_3 \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3}} V\begin{pmatrix} \Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3 \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} L_1L_3L_2 \\ m_1m_3m_2 \end{pmatrix}$$

$$x\ (L_1m_1|L_1\Gamma_1\gamma_1)\ (L_2m_2|L_2\Gamma_2\gamma_2)\ (L_3m_3|L_3\Gamma_3\gamma_3)\ .$$

Cette formule diffère de celle de Buch (8 de /44) par un facteur de phase qui est du au choix des coefficients $(Lm|L\Gamma\gamma)$.

A partir de cette formule, nous pouvons énoncer les principales propriétés des coefficients U :

$\alpha$) ils dépendent de la phase des coefficients $(Lm|L\Gamma\gamma)$. Mais, ils sont invariants par transformation des coordonnées. Cette formule est applicable aussi bien dans les systèmes réels que dans les systèmes complexes de Griffith /28/.

$\beta$) ils sont nuls si les conditions triangulaires ne sont pas satisfaites dans $R_3$ et dans g :

$$\begin{cases} |L_1 - L_2| \leq L_3 \leq L_1 + L_2\ , \\ \Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \supset \Gamma_3\ . \end{cases}$$

$\delta$) ils sont nuls si à chaque L , il ne correspond pas la représentation $\Gamma$ dans le groupe g .

γ) ils sont invariants par permutation paire (ou circulaire) des colonnes.

Ils sont multipliés par le facteur $(-1)^{L+\Gamma}$ pour une permutation impaire des colonnes ; où $L = L_1 + L_2 + L_3$ et $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$ , et $(-1)^{\Gamma}$ est défini par Griffith /28/ .

De plus, les coefficients U satisfont aux relations de normalisation données par Buch (14 de /44/) :

$$\sum_{\Gamma_1\Gamma_2} U \begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ L_1 & L_2 & L_3 \end{Bmatrix}^2 = \frac{\lambda(\Gamma_3)}{2L_3+1} ,$$

$$\sum_{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3} U \begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ L_1 & L_2 & L_3 \end{Bmatrix}^2 = 1 ;$$

où $\lambda(\Gamma_3)$ est la dimension de la représentation $\Gamma_3$ .

AII - 2 Exemples d'utilisation des U :

AII -2a - Calcul de l'action du champ cristallin cubique sur les électrons d =

Nous avons vu dans le paragraphe III - 2c que la partie paire du champ cristallin cubique s'écrit :

$$H_c = e\, B_4^o \left[ D_o^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} \, (D_4^4 + D_{-4}^4) \right] .$$

Pour une configuration d'électrons équivalents, nous pouvons écrire :

$$H_c = e\, B_4^o \, \langle r^4 \rangle \, \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}} \left\{ C^{(4)} , A_1 \right\} ,$$

où

$$\left\{ C^{(k)} , A_1 \right\} = \sum_q (kq \mid kA_1) \left\{ C_q^{(k)} \right\} .$$

Le calcul des éléments de matrice s'effectue en utilisant les V de Griffith :

$$\langle (SL)\ Sh\theta \mid H_c \mid (S'L')\ S'h'\theta' \rangle =$$

$$e\,B_4^o \langle r^4 \rangle \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}} \quad V \begin{pmatrix} h & h' & A_1 \\ \theta & \theta & i \end{pmatrix} \langle (SL)\ Sh \| C^{(4)}_{(A_1)} \| (S'L')\ S'h' \rangle$$

or, $V \begin{pmatrix} h & h' & A_1 \\ \theta & \theta' & i \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{(h)}}} \delta(h,h')\ \delta(\theta,\theta')$ . Et, en introduisant les coefficients U nous obtenons :

$$\langle (SL)\ Sh\theta \mid H_c \mid (S'L')\ S'h'\theta' \rangle = \delta(h,h')\ \delta(\theta,\theta')$$

$$x \quad eB_4^o \langle r^4 \rangle \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}\sqrt{\lambda}_{(h)}} \quad U \begin{Bmatrix} h & h & A_1 \\ L & L' & 4 \end{Bmatrix} \langle SL \| C^{(4)} \| S'L' \rangle .$$

Si nous exprimons l'élément réduit en fonctions des opérateurs tensoriels irréductibles unitaires $U^{(k)}$ de Racah /23/ tabulés dans Nielson et Koster /31/, nous avons

$$\langle (SL)\ Sh\theta \mid H_c \mid (S'L')\ S'h'\theta' \rangle = \delta(S,S')\ \delta(h,h')\ \delta(\theta,\theta')$$

$$x \quad eB_4^o \langle r^4 \rangle \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}\sqrt{\lambda}_{(h)}} (-1)^{\ell} (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & 4 & \ell \\ o & o & o \end{pmatrix} U \begin{Bmatrix} h & h & A_1 \\ L & L' & 4 \end{Bmatrix} \langle SL \| U^4 \| SL' \rangle .$$

Pour des électrons d($\ell = 2$); comme $e\,B_4^o \langle r^4 \rangle = 21\,D.q$ et $\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ o & o & o \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{35}}$, nous obtenons :

$$\langle (SL)\ Sh\theta \mid H_c \mid (S'L')\ S'h'\theta' \rangle = \delta(S,S')\ \delta(h,h')\ \delta(\theta,\theta')$$

$$x \quad \frac{6\sqrt{30}}{\sqrt{\lambda}_{(h)}} D.q \quad U \begin{Bmatrix} h & h & A_1 \\ L & L' & 4 \end{Bmatrix} \langle SL \| U^4 \| SL' \rangle .$$

AII - 2b Calcul de l'interaction Spin-orbite $H_{So}$ :

L'utilisation des $\Omega$ de Grittith /28/ nous a permis, dans le paragraphe III-3a, d'exprimer les éléments de matrice de $H_{So}$ en fonction d'un élément réduit défini par Griffith : $\langle Sh \| H_{So} \| S'h' \rangle$ . Cet élément réduit peut s'écrire :

$$< (SL)\ Sh \| H_{So} \| (S'L')\ S'h' > \quad = < (SL)\ Sh \| \sum_j \xi_j\ s^{(1)}_{jG}\ \ell^{(1)}_{jG(T_1)} \| (S'L')\ S'h' >$$

où j représente les différents électrons de la configuration. Nous avons utilisé l'indice G dans les opérateurs pour préciser que ces opérateurs sont ceux de Griffith. En effet, il existe une différence de phase entre les opérateurs $s^{(1)}$ et $\ell^{(1)}$ de Griffith /28/ et de Racah /29/ :

$$< s_j \| s^{(1)}_G \| s_j > \quad = \quad i < s_j \| s^{(1)}_R \| s_j > , \text{ et}$$

$$< \ell_j \| \ell^{(1)}_G \| \ell_j > \quad = \quad i < \ell_j \| \ell^{(1)}_R \| \ell_j > .$$

Utilisons les coefficients U pour passer de l'opérateur $\ell^{(1)}_{G(T_1)}$ à $\ell^{(1)}_G$ nous obtenons :

$$< (SL)\ Sh \| H_{So} \| (S'L')S'h' > = U \begin{Bmatrix} h & h' & T_1 \\ L & L' & 1 \end{Bmatrix} < SL \| \sum_j \xi_j\ s^{(1)}_{jG}\ \ell^{(1)}_{jG} \| S'L' >$$

Nous pouvons exprimer cette relation en fonction des opérateurs de Racah :

$$< (SL)\ Sh \| H_{So} \| (S'L')S'h' > \ = - U \begin{Bmatrix} h & h' & T_1 \\ L & L' & 1 \end{Bmatrix} < SL \| \sum_j \xi_j\ s^{(1)}_{jR}\ \ell^{(1)}_{jR} \| S'L' > .$$

Pour une configuration d'électrons équivalents $\ell^n$, en utilisant les $V^{11}$ de Racah/29/ tabulés dans Nielson et Koster /31/, nous avons :

$$< (SL)\ Sh \| H_{So} \| (S'L')S'h' > = - \xi_\ell \sqrt{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}\ \ U \begin{Bmatrix} h & h' & T_1 \\ L & L' & 1 \end{Bmatrix}$$

$$x \quad < SL \| V^{11} \| S'L' > .$$

AII - 3 Rappels des V de Griffith

Les coefficients U dépendent des coefficients V de Griffith, nous rappelons ci-dessous leurs valeurs dans le système des composantes tétragonales complexes de Griffith /28/.

$$V\begin{pmatrix} A_1 & b & b \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = \lambda(b)^{-1/2}\delta_{\beta\gamma} \quad \text{pour} \quad b = A_1 \ , \ A_2 \quad \text{ou} \quad E \ .$$

| $A_1$ | $E$ | $E$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| $\alpha$ | $\theta$ | $\epsilon$ | $1/\sqrt{2}$ |
| $\alpha$ | $\epsilon$ | $\theta$ | $-1/\sqrt{2}$ |

| $E$ | $E$ | $E$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| $\theta$ | $\theta$ | $\theta$ | $-\frac{1}{2}$ |
| $\theta$ | $\epsilon$ | $\epsilon$ | $\frac{1}{2}$ |
| $\epsilon$ | $\theta$ | $\epsilon$ | $\frac{1}{2}$ |
| $\epsilon$ | $\epsilon$ | $\theta$ | $\frac{1}{2}$ |

| or $A_1$ or $A_1$ or $A_2$ | $T_1$ $T_2$ $T_1$ | $T_1$ $T_2$ $T_2$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| $\alpha$ | 1 | −1 | $1/\sqrt{3}$ |
| $\alpha$ | 0 | 0 | $-1/\sqrt{3}$ |
| $\alpha$ | −1 | 1 | $1/\sqrt{3}$ |

| or | $E$ $E$ | $T_1$ $T_2$ | $T_1$ $T_2$ | $V$ |
|---|---|---|---|---|
| $\theta$ | | 1 | −1 | $1/2\sqrt{3}$ |
| $\theta$ | | 0 | 0 | $1/\sqrt{3}$ |
| $\theta$ | | −1 | 1 | $1/2\sqrt{3}$ |
| $\epsilon$ | | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ |
| $\epsilon$ | | −1 | −1 | $\frac{1}{2}$ |

| or | $T_1$ $T_2$ | $T_1$ $T_2$ | $T_2$ $T_2$ | $V$ |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 1 | 0 | $-\frac{1}{\sqrt{6}}$ |
| | 1 | 0 | 1 | |
| | 0 | 1 | 1 | |
| | 0 | −1 | −1 | $\frac{1}{\sqrt{6}}$ |
| | −1 | 0 | −1 | |
| | −1 | −1 | 0 | |

| $E$ | $T_1$ | $T_2$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| $\theta$ | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ |
| $\theta$ | −1 | −1 | $\frac{1}{2}$ |
| $\epsilon$ | 1 | −1 | $-1/2\sqrt{3}$ |
| $\epsilon$ | 0 | 0 | $-1/\sqrt{3}$ |
| $\epsilon$ | −1 | 1 | $-1/2\sqrt{3}$ |

$$V\begin{pmatrix} T_1 & T_1 & T_1 \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = V\begin{pmatrix} T_1 & T_2 & T_2 \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$$

ou $\in_{\alpha\beta\gamma}$ =

$$\begin{cases} 1 & \text{si } \alpha\beta\gamma \text{ est une permutation paire de } 1,0,-1, \\ -1 & \text{si } \alpha\beta\gamma \text{ est une permutation impaire de } 1,0,-1, \\ 0 & \text{si } \alpha=\beta \text{ ou } \alpha=\gamma \text{ ou } \beta=\gamma \ . \end{cases}$$

Les coefficients de phase sont donnés par :

$$(-1)^{\Gamma} = \begin{cases} 1 & \text{pour} \quad \Gamma = A_1, \ E \text{ ou } T_2 \ , \\ -1 & \text{pour} \quad \Gamma = A_2 \text{ ou } T_1 \ . \end{cases}$$

$$[-1]^{\Gamma+\theta} = \begin{cases} 1 & \text{pour} \quad \Gamma = A_1, \ A_2 \text{ ou } E \ , \\ (-1)^{1+\theta} & \text{pour } \Gamma = T_1 \text{ ou } T_2 \ . \end{cases}$$

Griffith a limité son formalisme au groupe simple O . Dobosh /105/ a étendu la théorie des tenseurs irréductibles au groupe double $O^{\star}$. De même, Harnung /106/ a proposé un formalisme semblable pour le groupe double $O^{\star}$ dans lequel il a remplacé les coefficients V par des coefficients $3-\Gamma$ qui ont l'avantage de présenter de plus grande propriétés de symétrie. Butler /107/ a aussi publié une série de tables pour les groupes ponctuels doubles utilisant les symboles j à la place des V et W de Griffith.

AII - 4 Utilisation de la table des U

Pour calculer les coefficients U , nous avons élaboré une formule plus simple que celle donnée au paragraphe AII - 1. En partant de la relation

$$\lambda(c) \sum_{a\beta} V \begin{pmatrix} A & B & C \\ a & \beta & \gamma \end{pmatrix}^2 = 1 \qquad \text{(2.18 de /28/)},$$

nous obtenons :

$$V\begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ L_1 & L_2 & L_3 \end{Bmatrix} = \lambda(\Gamma_3) \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ \gamma_1 \gamma_2}} V \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & L_3 & L_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix}$$

$$\times \ (L_1 m_1 \mid L_1 \ \Gamma_1 \ \gamma_1)\ (L_2 m_2 \mid L_2 \ \Gamma_2 \ \gamma_2)\ (L_3 m_3 \mid L_3 \ \Gamma_3 \ \gamma_3).$$

AII - 4a Cas du groupe O

Pour le groupe O , les valeurs des V sont données à la fin de cette annexe. Elles sont compatibles avec les coefficients de décomposition $(Lm \mid L\Gamma\gamma)$ donnés dans l'annexe I et les V de Griffith rappelés dans le paragraphe AII - 3 .

La table donne la valeur des $U\begin{Bmatrix} R_1 & R_2 & R_3 \\ L_1 & L_2 & L_3 \end{Bmatrix}$ pour $0 \leqslant L \leqslant 6$ en fonction des puissances des racines des 11 premiers nombres premiers :

$$U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1 & L2 & L3 \end{Bmatrix} = AO\begin{Bmatrix} 11 & A_i/2 \\ \Pi & P_i \\ i=1 & \end{Bmatrix},$$

avec

| i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_i$ | 2 | 3 | 5 | 7 | 11 | 13 | 17 | 19 | 23 | 29 | 31 |

Les U sont classés de telle façon que :

a) $L_1 \geqslant L_2 \geqslant L_3$

b) si $L_i = L_j$ avec $i > j$ , $R_i \leqslant R_j$ (l'ordre entre les représentations est : $A_1$ , $A_2$ , E , $T_1$ et $T_2$).

AII - 4b Cas du groupe Td

Pour les moments angulaires pairs $(\mathcal{D}_j^+)$ , nous pouvons directement utiliser la table des U pour le groupe O :

$$U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1^+ & L2^+ & L3^+ \end{Bmatrix}_{Td} = U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1 & L2 & L3 \end{Bmatrix}_O$$

Pour les moments angulaires impairs $(\mathcal{D}_j^-)$ , seuls les U comportant une $\mathcal{D}_j^+$ et deux $\mathcal{D}_j^-$ peuvent être non nuls. Nous avons :

$$U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1^- & L2^- & L3^+ \end{Bmatrix}_{Td} \equiv \omega(R1\ R2\ R3)_{12}\ U\begin{Bmatrix} A_2 \otimes R1 & A_2 \otimes R2 & R3 \\ L1 & L2 & L3 \end{Bmatrix}_O$$

$$U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1^- & L2^+ & L3^- \end{Bmatrix}_{Td} \equiv \omega(R1\ R2\ R3)_{13}\ U\begin{Bmatrix} A_2 \otimes R1 & R2 & A_2 \otimes R3 \\ L1 & L2 & L3 \end{Bmatrix}_O$$

$$U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1^+ & L2^- & L3^- \end{Bmatrix}_{Td} \equiv \omega(R1\ R2\ R3)_{23}\ U\begin{Bmatrix} R1 & A_2 \otimes R2 & A_2 \otimes R3 \\ L1 & L2 & L3 \end{Bmatrix}_O$$

où $\omega(abc)\mu\nu$ est un coefficient de phase défini par Griffith (Appendice B de /28/) qui vaut :

$\omega(abc)\mu\nu = 1$ si a,b et c $\neq$ E , et :

| a | b | c | $\mu\nu$ 12 | 13 | 23 |
|---|---|---|---|---|---|
| $E$ | $E$ | $A_1$ | 1 | 1 | −1 |
| $E$ | $A_2$ | $E$ | −1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | $E$ | $E$ | 1 | −1 | 1 |
| $E$ | $E$ | $E$ | −1 | −1 | −1 |
| $E$ | $T_1$ | $T_1$ | 1 | −1 | 1 |
| $E$ | $T_1$ | $T_2$ | 1 | 1 | −1 |
| $E$ | $T_2$ | $T_1$ | −1 | −1 | −1 |
| $E$ | $T_2$ | $T_2$ | −1 | 1 | 1 |

AII -4c Cas du groupe Oh

Pour le groupe Oh, nous avons simplement

$$U\begin{Bmatrix} R1^+ & R2^+ & R3^+ \\ L1^+ & L2^+ & L3^+ \end{Bmatrix}_{Oh} = U\begin{Bmatrix} R1^- & R2^- & R3^+ \\ L1^- & L2^- & L3^+ \end{Bmatrix}_{Oh} = U\begin{Bmatrix} R1^- & R2^+ & R3^- \\ L1^- & L2^+ & L3^- \end{Bmatrix}_{Oh}$$

$$= U\begin{Bmatrix} R1^+ & R2^- & R3^- \\ L1^+ & L2^- & L3^- \end{Bmatrix}_{Oh} \equiv U\begin{Bmatrix} R1 & R2 & R3 \\ L1 & L2 & L3 \end{Bmatrix}_{O}$$

AII -5 Table des U pour le groupe O :

1

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | | A1 | A1 | A1 | | 1 | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | 0 | | T1 | T1 | A1 | | 1 | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | 1 | | T1 | T1 | T1 | | 1 | | | | | | | | | | | |
| 2 | 1 | 1 | | E | T1 | T1 | | 1 | 1 | 0 | -1 | | | | | | | | |
| 2 | 1 | 1 | | T2 | T1 | T1 | | 1 | 0 | 1 | -1 | | | | | | | | |
| 2 | 2 | 0 | | E | E | A1 | | 1 | 1 | 0 | -1 | | | | | | | | |
| 2 | 2 | 0 | | T2 | T2 | A1 | | 1 | 0 | 1 | -1 | | | | | | | | |
| 2 | 2 | 1 | | E | T2 | T1 | | 1 | 1 | 0 | -1 | | | | | | | | |
| 2 | 2 | 1 | | T2 | T2 | T1 | | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | | |
| 2 | 2 | 2 | | E | E | E | | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 2 | 2 | 2 | | E | T2 | T2 | | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 2 | 2 | 2 | | T2 | T2 | T2 | | 1 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 1 | | A2 | T2 | T1 | | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 1 | | T1 | E | T1 | | -1 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 1 | | T1 | T2 | T1 | | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 1 | | T2 | E | T1 | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 1 | | T2 | T2 | T1 | | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 2 | | A2 | E | E | | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 2 | | T1 | E | T2 | | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 2 | | T1 | T2 | T2 | | 1 | 2 | 1 | -1 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 2 | | T2 | E | T2 | | 1 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 2 | 2 | | T2 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 3 | 3 | 0 | | A2 | A2 | A1 | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 0 | | T1 | T1 | A1 | | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 0 | | T2 | T2 | A1 | | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 1 | | A2 | T2 | T1 | | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 1 | | T1 | T1 | T1 | | -1 | -3 | 2 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 1 | | T1 | T2 | T1 | | -1 | -3 | 1 | 1 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 1 | | T2 | T2 | T1 | | 1 | -3 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| 3 | 3 | 2 | | A2 | T1 | T2 | | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |

2

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3 | 3 | 2 | T1 | T1 | E | | 1 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 2 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -3 | 1 | -1 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 2 | T1 | T2 | E | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 2 | T1 | T2 | T2 | | -1 | -3 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 2 | T2 | T2 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 2 | T2 | T2 | T2 | | -1 | -3 | 1 | 1 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 3 | A2 | T1 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 3 | T1 | T1 | T1 | | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 3 | T1 | T1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 3 | T1 | T2 | T2 | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 3 | 3 | 3 | T2 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | A1 | E | E | | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | A1 | T2 | T2 | | -1 | 1 | -2 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | E | E | E | | 1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | E | T2 | T2 | | 1 | 3 | -2 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | T1 | E | T2 | | -1 | -1 | -1 | | | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | T1 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | T2 | E | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 2 | 2 | T2 | T2 | T2 | | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | A1 | T1 | T1 | | -1 | 0 | -2 | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | E | T1 | T1 | | -1 | 0 | -2 | 1 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | E | T2 | T1 | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | T1 | T1 | T1 | | 1 | -3 | -1 | 1 | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | T1 | T2 | T1 | | -1 | -3 | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | T2 | A2 | T1 | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | T2 | T1 | T1 | | -1 | -3 | -1 | 1 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 1 | T2 | T2 | T1 | | -1 | -3 | 2 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | A1 | T2 | T2 | | 1 | 0 | -2 | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | E | A2 | E | | 1 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | E | T1 | T2 | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | E | T2 | T2 | | -1 | 0 | -2 | -1 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T1 | A2 | T2 | | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T1 | T1 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -3 | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T1 | T2 | E | | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T1 | T2 | T2 | | 1 | -3 | 1 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T2 | T1 | E | | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T2 | T1 | T2 | | 1 | -3 | 0 | 0 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T2 | T2 | E | | -1 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 2 | T2 | T2 | T2 | | -1 | -3 | -1 | -1 | 1 | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | A1 | A2 | A2 | | -1 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | A1 | T1 | T1 | | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | A1 | T2 | T2 | | -1 | -1 | -2 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | E | T1 | T1 | | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |

3

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 3 | 3 | E | T1 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | E | T2 | T2 | | -1 | -1 | -2 | 1 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T1 | A2 | T2 | | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T1 | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T1 | T1 | T2 | | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T1 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T2 | A2 | T1 | | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T2 | T1 | T1 | | -1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T2 | T1 | T2 | | 1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 3 | 3 | T2 | T2 | T2 | | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 0 | A1 | A1 | A1 | | 1 | 0 | -2 | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 0 | E | E | A1 | | 1 | 1 | -2 | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 0 | T1 | T1 | A1 | | 1 | 0 | -1 | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 0 | T2 | T2 | A1 | | 1 | 0 | -1 | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 1 | A1 | T1 | T1 | | -1 | 0 | -2 | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 1 | E | T1 | T1 | | 1 | 0 | -2 | -1 | 1 | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 1 | E | T2 | T1 | | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 1 | T1 | T1 | T1 | | 1 | -3 | -1 | -1 | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 1 | T1 | T2 | T1 | | -1 | -3 | -1 | -1 | 1 | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 1 | T2 | T2 | T1 | | 1 | -3 | -1 | 1 | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | A1 | E | E | | 1 | 3 | -2 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | A1 | T2 | T2 | | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | E | E | E | | -1 | 6 | -2 | -1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | E | T1 | T2 | | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | E | T2 | T2 | | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | T1 | T1 | E | | -1 | 2 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -3 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | T1 | T2 | E | | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | T1 | T2 | T2 | | 1 | -3 | 0 | -1 | 2 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | T2 | T2 | E | | 1 | 4 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 2 | T2 | T2 | T2 | | 1 | -3 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | A1 | T1 | T1 | | -1 | -1 | -2 | 0 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | A1 | T2 | T2 | | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | E | E | A2 | | 1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | E | T1 | T1 | | 1 | -1 | -2 | -1 | 2 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | E | T1 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | E | T2 | T1 | | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | E | T2 | T2 | | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T1 | T1 | T1 | | -1 | 0 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T1 | T1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T1 | T2 | A2 | | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T1 | T2 | T1 | | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T1 | T2 | T2 | | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T2 | T2 | T1 | | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 4 | 4 | 3 | T2 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |

4

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 4 | 4 | A1 | A1 | A1 | 1 | 1 | -3 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | A1 | E | E | 1 | 2 | -3 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | A1 | T1 | T1 | 1 | -1 | -2 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | A1 | T2 | T2 | -1 | -1 | -2 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | E | E | E | 1 | 9 | -3 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | E | T1 | T1 | 1 | -1 | -2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | E | T1 | T2 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | E | T2 | T2 | 1 | -1 | -2 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | T1 | T1 | T1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | T1 | T1 | T2 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | T1 | T2 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 4 | 4 | T2 | T2 | T2 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | E | A2 | E | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | E | T1 | T2 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | E | T2 | T2 | 1 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | AT1 | A2 | T2 | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | AT1 | T1 | E | -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | AT1 | T1 | T2 | -1 | -2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | AT1 | T2 | E | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | AT1 | T2 | T2 | -1 | -2 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | BT1 | A2 | T2 | 1 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | BT1 | T1 | E | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | BT1 | T1 | T2 | -1 | -2 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | BT1 | T2 | E | 1 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | BT1 | T2 | T2 | 1 | -2 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | T2 | T1 | E | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | T2 | T1 | T2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | T2 | T2 | E | -1 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 2 | T2 | T2 | T2 | 1 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | E | T1 | T1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | E | T1 | T2 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | E | T2 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | AT1 | A2 | T2 | 1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | AT1 | T1 | T1 | 1 | -5 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | AT1 | T1 | T2 | -1 | -5 | 3 | 1 | -1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | AT1 | T2 | T2 | -1 | -5 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | BT1 | A2 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | BT1 | T1 | T1 | -1 | -5 | 2 | 1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | BT1 | T1 | T2 | 1 | -5 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | BT1 | T2 | T2 | -1 | -5 | 2 | 1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | T2 | A2 | T1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | T2 | T1 | T1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | T2 | T1 | T2 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 3 | 3 | T2 | T2 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 4 | 1 | E | T1 | T1 | 1 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 4 | 1 | E | T2 | T1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 4 | 1 | AT1 | A1 | T1 | 1 | -2 | -2 | 1 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 4 | 1 | AT1 | E | T1 | 1 | -2 | -2 | 2 | 0 | -1 | | | | | | |

5

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 4 | 1 | AT1 | T1 | T1 | | -1 | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | AT1 | T2 | T1 | | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | BT1 | A1 | T1 | | 1 | -2 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | BT1 | E | T1 | | -1 | -2 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | BT1 | T1 | T1 | | -1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | BT1 | T2 | T1 | | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | T2 | E | T1 | | 1 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | T2 | T1 | T1 | | -1 | 3 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 1 | T2 | T2 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | E | A1 | E | | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | E | E | E | | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | E | T1 | T2 | | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | E | T2 | T2 | | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | AT1 | E | T2 | | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | AT1 | T1 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | AT1 | T1 | T2 | | -1 | -2 | 0 | 0 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | AT1 | T2 | E | | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | AT1 | T2 | T2 | | -1 | -2 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | BT1 | E | T2 | | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | BT1 | T1 | E | | -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | BT1 | T1 | T2 | | 1 | -2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | BT1 | T2 | E | | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | BT1 | T2 | T2 | | -1 | -2 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | T2 | A1 | T2 | | -1 | 3 | -2 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | T2 | E | T2 | | -1 | 1 | -2 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | T2 | T1 | E | | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | T2 | T1 | T2 | | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | T2 | T2 | E | | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 2 | T2 | T2 | T2 | | 1 | 0 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | E | E | A2 | | -1 | 3 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | E | T1 | T1 | | 1 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | E | T1 | T2 | | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | E | T2 | T1 | | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | E | T2 | T2 | | -1 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | A1 | T1 | | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | E | T1 | | -1 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | E | T2 | | -1 | 4 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | T1 | T1 | | 1 | -5 | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | T1 | T2 | | 1 | -5 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | T2 | A2 | | -1 | 4 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | T2 | T1 | | -1 | -5 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | | |
| 5 | 4 | 3 | AT1 | T2 | T2 | | -1 | -5 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | A1 | T1 | | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | E | T1 | | -1 | 0 | 0 | -1 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | E | T2 | | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | T1 | T1 | | 1 | -5 | 1 | -1 | 3 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | T1 | T2 | | 1 | -5 | 0 | 2 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | T2 | A2 | | -1 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | T2 | T1 | | 1 | -5 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| 5 | 4 | 3 | BT1 | T2 | T2 | | 1 | -5 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |

6

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 4 | 3 | T2 | A1 | T2 | | 1 | 0 | -2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | E | T1 | | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | E | T2 | | -1 | 0 | -2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | T1 | A2 | | -1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | T1 | T1 | | 1 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | T1 | T2 | | 1 | -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | T2 | T1 | | -1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 3 | T2 | T2 | T2 | | 1 | 1 | -1 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | E | A1 | E | | -1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | E | E | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | E | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | E | T1 | T2 | | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | E | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | AT1 | A1 | T1 | | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | AT1 | E | T1 | | 1 | 0 | -2 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | AT1 | E | T2 | | 1 | 2 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | AT1 | T1 | T1 | | 37 | -5 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | AT1 | T1 | T2 | | 1 | -5 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | AT1 | T2 | T2 | | -43 | -5 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | BT1 | A1 | T1 | | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | BT1 | E | T1 | | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | BT1 | E | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | BT1 | T1 | T1 | | -1 | -5 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | BT1 | T1 | T2 | | -1 | -5 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | BT1 | T2 | T2 | | -1 | -5 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | T2 | A1 | T2 | | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | T2 | E | T1 | | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | T2 | E | T2 | | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | T2 | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | T2 | T1 | T2 | | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 4 | 4 | T2 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 0 | E | E | A1 | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 0 | AT1 | AT1 | A1 | | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 0 | AT1 | BT1 | A1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 0 | BT1 | BT1 | A1 | | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 0 | T2 | T2 | A1 | | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | E | AT1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | E | BT1 | T1 | | 1 | 3 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | E | T2 | T1 | | -1 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | AT1 | AT1 | T1 | | 1 | -6 | 2 | 1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | AT1 | BT1 | T1 | | 1 | -6 | 2 | 0 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | AT1 | T2 | T1 | | 1 | -4 | 1 | 0 | 1 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | BT1 | BT1 | T1 | | -1 | -6 | 0 | -1 | 0 | 1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | BT1 | T2 | T1 | | -1 | -4 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 1 | T2 | T2 | T1 | | -1 | -2 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 2 | E | E | E | | -1 | 3 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |

7

| U( L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 2 | E | AT1 | T2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | E | BT1 | T2 | -1 | 1 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | E | T2 | T2 | 1 | 1 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | AT1 | AT1 | E | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | AT1 | AT1 | T2 | 1 | -6 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | AT1 | BT1 | E | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | AT1 | BT1 | T2 | 1 | -6 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | AT1 | T2 | E | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | AT1 | T2 | T2 | 1 | -4 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | BT1 | BT1 | E | -1 | 1 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | BT1 | BT1 | T2 | 1 | -6 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | BT1 | T2 | E | 1 | 1 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | BT1 | T2 | T2 | -1 | -4 | 2 | -1 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | T2 | T2 | E | 1 | 1 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 2 | T2 | T2 | T2 | 1 | -2 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | E | E | A2 | -1 | 0 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | E | AT1 | T1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | E | AT1 | T2 | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | E | BT1 | T1 | -1 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | E | BT1 | T2 | 1 | -1 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | E | T2 | T1 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 2 | | |
| 5 | 5 | 3 | E | T2 | T2 | 1 | -1 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | AT1 | T1 | 1 | -2 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | AT1 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | BT1 | T1 | -1 | -2 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | BT1 | T2 | -1 | 0 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | T2 | A2 | -1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | T2 | T1 | 1 | -2 | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | AT1 | T2 | T2 | -1 | -2 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | BT1 | BT1 | T1 | 1 | -2 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | BT1 | BT1 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | BT1 | T2 | A2 | 1 | -1 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | BT1 | T2 | T1 | 1 | -2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | | |
| 5 | 5 | 3 | BT1 | T2 | T2 | -1 | -2 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | T2 | T2 | T1 | -1 | 2 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 3 | T2 | T2 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | E | A1 | -1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | E | E | -1 | 1 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | AT1 | T1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | AT1 | T2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | BT1 | T1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | BT1 | T2 | -1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | T2 | T1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | E | T2 | T2 | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | AT1 | AT1 | A1 | 1 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | AT1 | AT1 | E | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | AT1 | AT1 | T1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | AT1 | AT1 | T2 | 1 | -2 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | AT1 | BT1 | A1 | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 5 | 5 | 4 | AT1 | BT1 | E | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |

8

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 5 | 4 | AT1 | BT1 | T1 | | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | AT1 | BT1 | T2 | | -1 | -2 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | AT1 | T2 | E | | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | AT1 | T2 | T1 | | -1 | -2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | AT1 | T2 | T2 | | 1 | -2 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | BT1 | A1 | | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | BT1 | E | | -1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | BT1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | BT1 | T2 | | -1 | -2 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | T2 | E | | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | T2 | T1 | | -1 | -2 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | BT1 | T2 | T2 | | -1 | -2 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | T2 | T2 | A1 | | 1 | 1 | -2 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | T2 | T2 | E | | -1 | 3 | -2 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | T2 | T2 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 4 | T2 | T2 | T2 | | 1 | 2 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | E | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | AT1 | AT1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | AT1 | BT1 | | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | AT1 | T2 | | -1 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | BT1 | BT1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | BT1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | E | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | AT1 | AT1 | AT1 | | 43 | -9 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | AT1 | AT1 | BT1 | | 1 | -9 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | AT1 | AT1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | AT1 | BT1 | BT1 | | 1 | -9 | 2 | 0 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | AT1 | BT1 | T2 | | -1 | -3 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | AT1 | T2 | T2 | | -1 | -5 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | BT1 | BT1 | BT1 | | 1 | -9 | 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | BT1 | BT1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | BT1 | T2 | T2 | | 1 | -5 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | T2 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | A1 | A2 | A2 | | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | A1 | T1 | T1 | | -1 | -1 | 0 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | A1 | T2 | T2 | | 1 | -1 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | A2 | T1 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | E | T1 | T1 | | 1 | -1 | 0 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | E | T1 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | E | T2 | T2 | | 1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | T1 | A2 | T2 | | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | T1 | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | T1 | T1 | T2 | | 1 | -1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | T1 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | AT2 | A2 | T1 | | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | AT2 | T1 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | AT2 | T1 | T2 | | -1 | -6 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | AT2 | T2 | T2 | | -1 | -6 | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | BT2 | A2 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | BT2 | T1 | T1 | | -1 | -6 | 1 | 2 | 0 | 0 | -1 | | | | | |

9

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 3 | 3 | BT2 | T1 | T2 | | -1 | -6 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 3 | 3 | BT2 | T2 | T2 | | 1 | -6 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | A1 | E | E | | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | A1 | T2 | T2 | | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | A2 | E | E | | -1 | 0 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | A2 | T1 | T2 | | 1 | 3 | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | E | A1 | E | | 1 | 2 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | E | E | E | | 1 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | E | T1 | T2 | | -1 | 5 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | E | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | T1 | E | T2 | | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | T1 | T1 | E | | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | T1 | T1 | T2 | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | T1 | T2 | E | | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | T1 | T2 | T2 | | -1 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | AT2 | A1 | T2 | | 1 | -3 | -2 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | AT2 | E | T2 | | 1 | -3 | -2 | -1 | 1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | AT2 | T1 | E | | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | AT2 | T1 | T2 | | 1 | 4 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | AT2 | T2 | E | | -1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | AT2 | T2 | T2 | | 1 | 4 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | BT2 | A1 | T2 | | 1 | -3 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | BT2 | E | T2 | | -1 | -3 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | BT2 | T1 | E | | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | BT2 | T1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | BT2 | T2 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 2 | BT2 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | A1 | T1 | T1 | | 1 | -1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | A1 | T2 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | A2 | A1 | A2 | | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | A2 | T1 | T2 | | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | A2 | T2 | T1 | | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | E | E | A2 | | -1 | 4 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | E | T1 | T1 | | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | E | T1 | T2 | | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 2 | | | |
| | 6 | 4 | 3 | E | T2 | T1 | | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | E | T2 | T2 | | 1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | A1 | T1 | | 1 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | E | T1 | | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | E | T2 | | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | T1 | T1 | | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | T2 | A2 | | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | T2 | T1 | | -1 | -1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | T1 | T2 | T2 | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | A1 | T2 | | -1 | -1 | -2 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 2 | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | E | T1 | | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | E | T2 | | -1 | -1 | -2 | 3 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | T1 | A2 | | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | T1 | T1 | | -1 | -6 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 2 | |

10

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | T1 | T2 | | -1 | -6 | 5 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | T2 | T1 | | -1 | -6 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | 2 | | | |
| | 6 | 4 | 3 | AT2 | T2 | T2 | | 1 | -6 | -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | A1 | T2 | | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | E | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | E | T2 | | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | T1 | A2 | | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | T1 | T1 | | -1 | -6 | 2 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | T1 | T2 | | -1 | -6 | 3 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | T2 | T1 | | 1 | -6 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 3 | BT2 | T2 | T2 | | 1 | -6 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | A1 | A1 | A1 | | -1 | 3 | -2 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | A1 | E | E | | 1 | 8 | -2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | A1 | T1 | T1 | | 1 | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | A1 | T2 | T2 | | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | A2 | E | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | A2 | T1 | T2 | | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | E | A1 | E | | 1 | 4 | -2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | E | E | E | | 1 | 5 | -2 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | E | T1 | T1 | | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | E | T1 | T2 | | -1 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | E | T2 | T2 | | -1 | -1 | -1 | -1 | 3 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | T1 | A1 | T1 | | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | T1 | E | T1 | | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | T1 | E | T2 | | 1 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | T1 | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | T1 | T2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | AT2 | A1 | T2 | | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | AT2 | E | T1 | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | AT2 | E | T2 | | 1 | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | AT2 | T1 | T1 | | -1 | -6 | 0 | 0 | 1 | -1 | 1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | AT2 | T1 | T2 | | -1 | -6 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | AT2 | T2 | T2 | | -1 | -6 | 0 | 2 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | BT2 | A1 | T2 | | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | BT2 | E | T1 | | 1 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | BT2 | E | T2 | | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | BT2 | T1 | T1 | | 1 | -6 | 0 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | BT2 | T1 | T2 | | 1 | -6 | 0 | -1 | 2 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 4 | 4 | BT2 | T2 | T2 | | -1 | -6 | 0 | -1 | 3 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | A1 | AT1 | T1 | | -1 | -2 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | A1 | BT1 | T1 | | 1 | -2 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | A2 | T2 | T1 | | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | E | AT1 | T1 | | 1 | -2 | 2 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | E | BT1 | T1 | | 1 | -2 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | E | T2 | T1 | | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | T1 | E | T1 | | -1 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | T1 | AT1 | T1 | | -1 | -4 | 2 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | T1 | BT1 | T1 | | 1 | -4 | 0 | 1 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | T1 | T2 | T1 | | -1 | -2 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |

11

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 5 | 1 | AT2 | E | T1 | | -1 | 4 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | AT2 | AT1 | T1 | | 1 | -7 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | AT2 | BT1 | T1 | | 1 | -7 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | 0 | 2 | | |
| | 6 | 5 | 1 | AT2 | T2 | T1 | | 1 | -5 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | BT2 | E | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | BT2 | AT1 | T1 | | 1 | -7 | 3 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | BT2 | BT1 | T1 | | 1 | -7 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 1 | BT2 | T2 | T1 | | -1 | -5 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | A1 | E | E | | -1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | A1 | T2 | T2 | | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | A2 | E | E | | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | A2 | AT1 | T2 | | 1 | -2 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | A2 | BT1 | T2 | | -1 | -2 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | E | E | E | | -1 | 4 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | E | AT1 | T2 | | 1 | -2 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | E | BT1 | T2 | | 1 | -2 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | E | T2 | T2 | | -1 | 0 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | E | T2 | | -1 | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | AT1 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | AT1 | T2 | | 1 | -4 | 2 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | BT1 | E | | -1 | 5 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | BT1 | T2 | | -1 | -4 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | T2 | E | | -1 | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | T1 | T2 | T2 | | -1 | -2 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | E | T2 | | 1 | 0 | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | AT1 | E | | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | AT1 | T2 | | -1 | -7 | 1 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | BT1 | E | | -1 | 0 | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | BT1 | T2 | | 47 | -7 | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | T2 | E | | -1 | 6 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | AT2 | T2 | T2 | | 1 | -5 | 4 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | E | T2 | | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | AT1 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | AT1 | T2 | | -1 | -7 | 3 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | BT1 | E | | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | BT1 | T2 | | -1 | -7 | 1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | T2 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 2 | BT2 | T2 | T2 | | 1 | -5 | 2 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | A1 | AT1 | T1 | | 1 | -3 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | A1 | BT1 | T1 | | 1 | -3 | 2 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | A1 | T2 | T2 | | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | A2 | AT1 | T2 | | -1 | -3 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | A2 | BT1 | T2 | | -1 | -3 | 2 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | A2 | T2 | T1 | | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | E | E | A2 | | 1 | 4 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | E | AT1 | T1 | | -1 | -3 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | E | AT1 | T2 | | -1 | -3 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | E | BT1 | T1 | | 1 | -3 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | E | BT1 | T2 | | 1 | -3 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 3 | E | T2 | T1 | | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |

12

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 5 | 3 | | E | T2 | T2 | | 1 | -1 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | E | T1 | | -1 | 0 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | E | T2 | | -1 | 0 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | AT1 | T1 | | -1 | -3 | 4 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | AT1 | T2 | | 1 | -3 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | BT1 | T1 | | -1 | -3 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | BT1 | T2 | | -1 | -3 | 5 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | T2 | A2 | | -1 | 0 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | T2 | T1 | | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | T1 | T2 | T2 | | -1 | -1 | 4 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | E | T1 | | 1 | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | E | T2 | | -1 | -1 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | AT1 | A2 | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | AT1 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | AT1 | T2 | | -1 | -6 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | BT1 | A2 | | -1 | -1 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | BT1 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | BT1 | T2 | | 1 | -6 | 2 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | T2 | T1 | | 37 | -4 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | AT2 | T2 | T2 | | -1 | -4 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | E | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | E | T2 | | 1 | -1 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | AT1 | A2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | AT1 | T1 | | -1 | -6 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | AT1 | T2 | | 1 | -6 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | BT1 | A2 | | -1 | -1 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | BT1 | T1 | | -1 | -6 | 3 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | BT1 | T2 | | -1 | -6 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | T2 | T1 | | 1 | -4 | 2 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 3 | | BT2 | T2 | T2 | | -1 | -4 | 3 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A1 | E | E | | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A1 | AT1 | T1 | | -1 | -4 | 1 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A1 | BT1 | T1 | | 1 | -4 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A1 | T2 | T2 | | 1 | -2 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A2 | E | E | | 1 | -1 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A2 | AT1 | T2 | | -1 | -4 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A2 | BT1 | T2 | | 1 | -4 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | A2 | T2 | T1 | | 1 | -2 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | E | A1 | | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | E | E | | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | AT1 | T1 | | -1 | -4 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | AT1 | T2 | | -1 | -4 | 0 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | BT1 | T1 | | -1 | -4 | 1 | -1 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | BT1 | T2 | | 1 | -4 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | T2 | T1 | | -1 | -2 | -1 | -1 | 0 | -1 | -1 | 2 | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | E | T2 | T2 | | -1 | -2 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | T1 | E | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | T1 | E | T2 | | 1 | 5 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | T1 | AT1 | A1 | | -1 | -3 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | T1 | AT1 | E | | 1 | -3 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | T1 | AT1 | T1 | | 1 | -4 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| 6 | 5 | 4 | | T1 | AT1 | T2 | | 1 | -4 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |

13

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 5 | 4 | T1 | BT1 | A1 | | 1 | -3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | T1 | BT1 | E | | 1 | -3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | T1 | BT1 | T1 | | 1 | -4 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | T1 | BT1 | T2 | | -1 | -4 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | T1 | T2 | E | | 1 | 5 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | T1 | T2 | T1 | | -1 | -2 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | T1 | T2 | T2 | | 1 | -2 | 0 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | E | T1 | | -1 | -2 | -1 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | E | T2 | | 1 | -2 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | AT1 | E | | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | AT1 | T1 | | -1 | -7 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | AT1 | T2 | | -1 | -7 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | BT1 | E | | -1 | -2 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | BT1 | T1 | | 1 | -7 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | BT1 | T2 | | 1 | -7 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | T2 | A1 | | -1 | -4 | -2 | 1 | 0 | -1 | -1 | 2 | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | T2 | E | | -1 | -4 | -2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | T2 | T1 | | 1 | -5 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | AT2 | T2 | T2 | | 1 | -5 | -1 | 2 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | E | T1 | | 1 | -2 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | E | T2 | | 1 | -2 | 4 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | AT1 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | AT1 | T1 | | -1 | -7 | 2 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | AT1 | T2 | | -1 | -7 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | BT1 | E | | 1 | -2 | 4 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | BT1 | T1 | | 1 | -7 | 2 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | BT1 | T2 | | 1 | -7 | 2 | -1 | -1 | 0 | -1 | 2 | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | T2 | A1 | | -1 | -4 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | T2 | E | | 1 | -4 | 0 | -1 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | T2 | T1 | | 1 | -5 | 3 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | BT2 | T2 | T2 | | -1 | -5 | 5 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A1 | E | E | | -1 | 4 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A1 | AT1 | AT1 | | -1 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A1 | AT1 | BT1 | | -1 | -1 | 2 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A1 | BT1 | BT1 | | -1 | 3 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A1 | T2 | T2 | | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A2 | E | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A2 | AT1 | T2 | | 1 | -3 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | A2 | BT1 | T2 | | -1 | -3 | 2 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | E | E | | 1 | 5 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | AT1 | AT1 | | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | AT1 | BT1 | | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | AT1 | T2 | | 1 | -3 | 0 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | BT1 | BT1 | | 1 | 3 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | BT1 | T2 | | 1 | -3 | 4 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | E | T2 | T2 | | -1 | 1 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | E | AT1 | | 1 | 2 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | E | BT1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | E | T2 | | 1 | 2 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | AT1 | AT1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | AT1 | BT1 | | 1 | -3 | 2 | 0 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | AT1 | T2 | | -37 | -5 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |

14

| U( | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 5 | 5 | T1 | BT1 | BT1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | BT1 | T2 | -1 | -5 | 5 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | T1 | T2 | T2 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | E | AT1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | E | BT1 | 1 | -1 | 2 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | E | T2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | AT1 | AT1 | 1 | -10 | 1 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | AT1 | BT1 | -1 | -10 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 2 | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | AT1 | T2 | -1 | -6 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | BT1 | BT1 | -1 | -10 | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | BT1 | T2 | -1 | -6 | 2 | 0 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | AT2 | T2 | T2 | -1 | -6 | 1 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | E | AT1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | E | BT1 | 1 | -1 | 2 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | E | T2 | 1 | -1 | 2 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | AT1 | AT1 | 1 | -10 | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | AT1 | BT1 | 1 | -10 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | AT1 | T2 | 1 | -6 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | BT1 | BT1 | -1 | -10 | 3 | -1 | 1 | 2 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | BT1 | T2 | -1 | -6 | 2 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 5 | 5 | BT2 | T2 | T2 | 1 | -6 | 5 | -1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | A1 | A1 | A1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | A2 | A2 | A1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | E | E | A1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | T1 | T1 | A1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | AT2 | AT2 | A1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | AT2 | BT2 | A1 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 0 | BT2 | BT2 | A1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | A1 | T1 | T1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | A2 | AT2 | T1 | -1 | -3 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | A2 | BT2 | T1 | 1 | -3 | 2 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | E | T1 | T1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | E | AT2 | T1 | 1 | -3 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | E | BT2 | T1 | 1 | -3 | 2 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | T1 | T1 | T1 | 1 | -2 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | T1 | AT2 | T1 | 1 | -5 | 1 | 3 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | T1 | BT2 | T1 | -1 | -5 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | AT2 | AT2 | T1 | -37 | -8 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | AT2 | BT2 | T1 | -1 | -8 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 1 | BT2 | BT2 | T1 | -1 | -8 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | A1 | E | E | -1 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | A1 | AT2 | T2 | 1 | -3 | 1 | 2 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | A1 | BT2 | T2 | -1 | -3 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | A2 | E | E | 1 | 2 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | A2 | T1 | T2 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | E | E | E | 1 | 5 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | E | T1 | T2 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | E | AT2 | T2 | -1 | -3 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |

15

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 6 | 2 | E | BT2 | T2 | | -1 | -3 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | T1 | T1 | E | | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -2 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | T1 | AT2 | E | | 1 | 0 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | T1 | AT2 | T2 | | 1 | -5 | 5 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | T1 | BT2 | E | | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | T1 | BT2 | T2 | | 1 | -5 | 1 | -1 | -1 | 2 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | AT2 | AT2 | E | | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | AT2 | AT2 | T2 | | -1 | -8 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | AT2 | BT2 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | AT2 | BT2 | T2 | | 1 | -8 | 2 | 0 | -1 | 2 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | BT2 | BT2 | E | | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 2 | BT2 | BT2 | T2 | | 1 | -8 | 2 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A1 | A2 | A2 | | -1 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A1 | T1 | T1 | | -1 | -3 | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A1 | AT2 | T2 | | 1 | -6 | 1 | 0 | 2 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A1 | BT2 | T2 | | 1 | -6 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A2 | T1 | T2 | | -1 | -3 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A2 | AT2 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | A2 | BT2 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | E | A2 | | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | T1 | T1 | | -1 | -3 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | T1 | T2 | | -1 | -3 | 1 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | AT2 | T1 | | -1 | -6 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | AT2 | T2 | | 1 | -6 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 2 | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | BT2 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 0 | -1 | 2 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | E | BT2 | T2 | | 1 | -6 | 1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | T1 | T1 | | 1 | -1 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | T1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | AT2 | A2 | | 1 | -3 | 5 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | AT2 | T1 | | -1 | -2 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | AT2 | T2 | | 1 | -4 | 3 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | BT2 | A2 | | -1 | -3 | 1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | BT2 | T1 | | 1 | -2 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | T1 | BT2 | T2 | | 1 | -4 | 1 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | AT2 | AT2 | T1 | | -1 | -7 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 2 | | | |
| | 6 | 6 | 3 | AT2 | AT2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | AT2 | BT2 | T1 | | 1 | -7 | 3 | 1 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | AT2 | BT2 | T2 | | 1 | -1 | 2 | 0 | -1 | 0 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | BT2 | BT2 | T1 | | 1 | -7 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | | |
| | 6 | 6 | 3 | BT2 | BT2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A1 | A1 | A1 | | -1 | -2 | 1 | 0 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A1 | E | E | | -1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A1 | T1 | T1 | | 1 | -3 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A1 | AT2 | T2 | | 1 | -6 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A1 | BT2 | T2 | | -1 | -6 | 4 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A2 | A2 | A1 | | 1 | -2 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A2 | E | E | | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 2 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A2 | T1 | T2 | | 1 | -3 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | 1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | A2 | AT2 | T1 | | 1 | -6 | -1 | 1 | 0 | 0 | -1 | 1 | | | | |

16

| UC | L1 | L2 | L3 | R1 | R2 | R3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 6 | 4 | A2 | BT2 | T1 | | 1 | -6 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | E | A1 | | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | E | E | | -1 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | T1 | T1 | | -1 | -3 | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | T1 | T2 | | -1 | -3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | AT2 | T1 | | -37 | -6 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | AT2 | T2 | | 59 | -6 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | BT2 | T1 | | -1 | -6 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | E | BT2 | T2 | | -1 | -6 | 4 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | T1 | A1 | | -1 | 6 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | T1 | E | | -1 | 6 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | T1 | T2 | | -1 | -1 | 1 | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | AT2 | E | | 1 | -3 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 2 | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | AT2 | T1 | | 1 | -4 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | AT2 | T2 | | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | BT2 | E | | 1 | -3 | 4 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | BT2 | T1 | | -1 | -4 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | T1 | BT2 | T2 | | -1 | 0 | 2 | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | AT2 | A1 | | -59 | -4 | -2 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | AT2 | E | | 109 | -4 | -2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | AT2 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | AT2 | T2 | | -1 | -7 | -1 | 3 | 3 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | BT2 | A1 | | 1 | -4 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | BT2 | E | | -1 | -4 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | BT2 | T1 | | -1 | -1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | AT2 | BT2 | T2 | | 1 | -7 | 3 | 0 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | BT2 | BT2 | A1 | | 1 | -4 | 2 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | BT2 | BT2 | E | | 1 | -4 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | BT2 | BT2 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 4 | BT2 | BT2 | T2 | | -1 | -7 | 3 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A1 | E | E | | -1 | 1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A1 | T1 | AT1 | | -1 | -3 | 5 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A1 | T1 | BT1 | | -1 | -3 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A1 | AT2 | T2 | | -1 | -4 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A1 | BT2 | T2 | | 1 | -4 | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A2 | E | E | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A2 | T1 | T2 | | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A2 | AT2 | AT1 | | -1 | -4 | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A2 | AT2 | BT1 | | 1 | -4 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A2 | BT2 | AT1 | | 1 | -4 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | A2 | BT2 | BT1 | | -1 | -4 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | E | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | T1 | AT1 | | -1 | -3 | 5 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | T1 | BT1 | | 1 | -3 | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | T1 | T2 | | -1 | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | AT2 | AT1 | | 1 | -4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | AT2 | BT1 | | 1 | -4 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | AT2 | T2 | | -1 | -4 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | BT2 | AT1 | | 1 | -4 | 1 | 0 | -1 | 2 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | BT2 | BT1 | | 1 | -4 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | E | BT2 | T2 | | 1 | -4 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |

17

| U( | L1 | L2 | L3 | P1 | P2 | P3 | )= | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 6 | 5 | T1 | T1 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | T1 | AT1 | | -1 | -5 | 3 | 0 | -1 | -1 | -1 | 1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | T1 | BT1 | | -1 | -5 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | T1 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | AT2 | E | | 1 | -1 | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | AT2 | AT1 | | -1 | -6 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | AT2 | BT1 | | -1 | -6 | 2 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | AT2 | T2 | | 1 | -6 | 3 | 0 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | BT2 | E | | 1 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | BT2 | AT1 | | -1 | -6 | 2 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | BT2 | BT1 | | 1 | -6 | 2 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | T1 | BT2 | T2 | | -1 | -6 | 1 | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | AT2 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | AT2 | AT1 | | 59 | -11 | 1 | 0 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | AT2 | BT1 | | -1 | -11 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 2 | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | AT2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | BT2 | E | | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | BT2 | AT1 | | -1 | -11 | 3 | 3 | -1 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | BT2 | BT1 | | -83 | -11 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | AT2 | BT2 | T2 | | -1 | -3 | 2 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | BT2 | BT2 | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | BT2 | BT2 | AT1 | | -37 | -11 | 1 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | BT2 | BT2 | BT1 | | 1 | -11 | 3 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | | |
| | 6 | 6 | 5 | BT2 | BT2 | T2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | A1 | A1 | | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | A2 | A2 | | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | E | E | | -1 | 4 | 2 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | T1 | T1 | | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | AT2 | AT2 | | -1 | -3 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 2 |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | AT2 | BT2 | | -1 | -3 | 1 | 1 | 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A1 | BT2 | BT2 | | 1 | -3 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A2 | E | E | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A2 | T1 | AT2 | | -1 | -4 | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | A2 | T1 | BT2 | | 1 | -4 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | E | E | | 1 | 7 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | T1 | T1 | | -1 | 1 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | T1 | AT2 | | -1 | -4 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | T1 | BT2 | | 1 | -4 | 1 | 2 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | AT2 | AT2 | | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | AT2 | BT2 | | -1 | -3 | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | E | BT2 | BT2 | | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | T1 | T1 | T1 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 6 | T1 | T1 | AT2 | | 1 | -6 | 2 | 1 | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | T1 | T1 | BT2 | | 1 | -6 | 2 | 0 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | T1 | AT2 | AT2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 6 | T1 | AT2 | BT2 | | -1 | -3 | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | T1 | BT2 | BT2 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | 6 | AT2 | AT2 | AT2 | | 41 | -12 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | AT2 | AT2 | BT2 | | -1 | -12 | 2 | 0 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | AT2 | BT2 | BT2 | | 1 | -12 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | | |
| | 6 | 6 | 6 | BT2 | BT2 | BT2 | | -1 | -12 | 2 | 0 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | | | |

# ANNEXE III

## Déformations de symétrie dans Td

### AIII - 1 Action des contraintes uniaxiales sur les déformations de symétrie

L'application d'une contrainte uniaxiale sur un cristal produit un déplacement des ions. Ce déplacement peut être exprimé à partir de déformations de symétrie.

Dans cette annexe, nous utilisons la notation matricielle :

| Axe | x | y | z |
|---|---|---|---|
| Notation matricielle | 1 | 2 | 3 |

Pour une contrainte uniaxiale (donc homogène), les composantes du tenseur des contraintes ( $\sigma_{ij}$) s'expriment en fonction des cosinus directeurs $\ell_i$ qui répèrent la pression $\vec{P}$ :

$$\sigma_{ij} = \ell_i \ell_j P$$

Explicitement, nous trouvons

| $\vec{P}$ // a | [001] | [110] [1$\bar{1}$0] | [111] | [a b c] |
|---|---|---|---|---|
| $\sigma_{11}$ | | - P/2 | - P/3 | $-\frac{a^2}{N}$ P |
| $\sigma_{22}$ | | - P/2 | - P/3 | $-\frac{b^2}{N}$ P |
| $\sigma_{33}$ | - P | | - P/3 | $-\frac{c^2}{N}$ P |
| $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ | | | - P/3 | $-\frac{bc}{N}$ P |
| $\sigma_{31} = \sigma_{13}$ | | | - P/3 | $-\frac{ac}{N}$ P |
| $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ | | $\mp$ P/2 | - P/3 | $-\frac{ab}{N}$ P |

ou $N = a^2 + b^2 + c^2$

Nous trouvons des signes négatifs, car nous utilisons la convention de Nye /108/ qui compte négativement une compression du cristal (la pression p est comptée positivement).

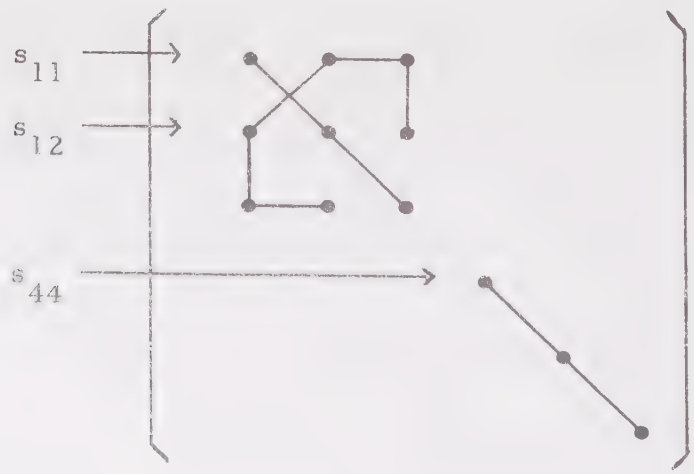
Les amplitudes des composantes du tenseur des déformations ($e_{ij}$) sont données par la formule

$$e_{ij} = \sum_{m,n} s_{ijmn}\ \sigma_{mn}$$

où ($s_{ijmn}$) représente le tenseur d'élasticité du cristal. Il est commode de représenter le tenseur d'élasticité en fonction des 2 indices de la notation matricielle :

| notation tensorielle | 11 | 22 | 33 | 23,32 | 31,13 | 12,21 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| notation matricielle | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

Pour un système cubique, le tenseur d'élasticité a la forme suivante dans la notation matricielle ($s_{ij}$) /108/ :



Les composantes du tenseur des déformations, sous contraintes uniaxiales, sont données dans le tableau suivant :

| $\vec{P}$ //à | [001] | [110] [1$\bar{1}$0] | [111] | [a b c] |
|---|---|---|---|---|
| $e_{11}$ | $-s_{12}P$ | $-(s_{11}+s_{12})P/2$ | $-(s_{11}+2s_{12})P/3$ | $-(a^2S_{11}+(b^2+c^2)S_{12})\frac{P}{N}$ |
| $e_{22}$ | $-s_{12}P$ | $-(s_{11}+s_{12})P/2$ | $-(s_{11}+2s_{12})P/3$ | $-(b^2S_{11}+(a^2+c^2)S_{12})\frac{P}{N}$ |
| $e_{33}$ | $-s_{11}P$ | $-s_{12}P$ | $-(s_{11}+2s_{12})P/3$ | $-(c^2S_{11}+(a^2+b^2)S_{12})\frac{P}{N}$ |
| $e_{23}=e_{32}$ | | | $-s_{44}P/3$ | $-S_{44}\frac{bc}{N}P$ |
| $e_{31}=e_{13}$ | | | $-s_{44}P/3$ | $-S_{44}\frac{ac}{N}P$ |
| $e_{12}=e_{21}$ | | $\mp s_{44}P/2$ | $-s_{44}P/3$ | $-S_{44}\frac{ab}{N}P$ |

Les déformations de symétrie sont des combinaisons linéaires des $e_{ij}$ qui se transforment comme les composantes des représentations irréductibles du groupe pontuel Td. Celles que nous utilisons sont :

$$e(A_1) = e_{11} + e_{22} + e_{33}$$

$$e_\theta(E) = e_{33} - \frac{1}{2}(e_{11} + e_{22})$$

$$e_\varepsilon(E) = \frac{\sqrt{3}}{2}(e_{11} - e_{22})$$

$$\left.\begin{aligned} e_\xi(T_2) &= e_{23} \\ e_\eta(T_2) &= e_{31} \\ e_\zeta(T_2) &= e_{12} \end{aligned}\right\} \quad \text{avec} \quad e_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji})$$

Les amplitudes de ces déformations de symétrie ont été choisies de façon à être compatibles avec celles de Ham /5/ (Ces amplitudes sont différentes de celles choisies par Schawlow et al. /20/).

Avec cette convention, les amplitudes des déformations de symétrie sont :

| P // à | [001] | [110] [1$\bar{1}$0] | [111] | [a b c] |
|---|---|---|---|---|
| $e(A_1)$ | $-(s_{11}+2s_{12})P$ | $-(s_{11}+2s_{12})P$ | $-(s_{11}+2s_{12})P$ | $-(s_{11}+2s_{12})P$ |
| $e_\theta(E)$ | $-(s_{11}-s_{12})P$ | $(s_{11}-s_{12})P/2$ | | $-(s_{11}-s_{12})(c^2-\frac{1}{2}(a^2+b^2))\frac{P}{N}$ |
| $e_\varepsilon(E)$ | | | | $-\frac{\sqrt{3}}{2}(s_{11}-s_{12})(a^2-b^2)\frac{P}{N}$ |
| $e_\xi(T_2$ | | | $-s_{44}P/3$ | $-s_{44}\frac{bc}{N}P$ |
| $e_\eta(T_2)$ | | | $-s_{44}P/3$ | $-s_{44}\frac{ac}{N}P$ |
| $e_\zeta(T_2)$ | | $\mp s_{44}P/2$ | $-s_{44}P/3$ | $-s_{44}\frac{ab}{N}P$ |

AIII - 2 Relations entre les déformations de symétrie et les coordonnées normales :

Nous pouvons relier les déformations de symétrie données dans le paragraphe précédent aux coordonnées normales de la "quasi-molécule" $AY^4$ proposées par Sturge /6/ (voir aussi figure 41). Clerjaud /109/ donne :

mode $A_1$ $\quad Q_1 = \frac{2}{3} R\, e(A_1)$ ;

mode E
$$\begin{cases} Q_2 = \frac{2\sqrt{2}}{3} R\, e_\varepsilon , \\ Q_3 = \frac{2\sqrt{2}}{3} R\, e_\theta ; \end{cases}$$

mode $T_{2a}$
$$\begin{cases} Q_4 = \frac{4}{3} R\ e_\xi , \\ Q_5 = \frac{4}{3} R\ e_\eta , \\ Q_6 = \frac{4}{3} R\ e_\zeta ; \end{cases}$$

mode $T_{2b}$

$$\begin{cases} Q_7 = -\frac{2\sqrt{2}}{3} \mathrm{Re}\, \xi \,, \\ Q_8 = -\frac{2\sqrt{2}}{3} \mathrm{Re}\, \eta \,, \\ Q_9 = -\frac{2\sqrt{2}}{3} \mathrm{Re}\, \zeta \,. \end{cases}$$

AIII - 3 Effet des déplacements de sous-réseaux créés par les contraintes uniaxiales :

Dans le paragraphe AIII - 1, nous avons seulement considéré les effets macroscopiques des contraintes uniaxiales en utilisant le tenseur d'élasticité macroscopique. Or récemment, Cousins /110/ a montré que dans les structures du type "zinc blende", les contraintes externes créent en plus des déplacements des deux sous-réseaux.

Cousins /110/ a ainsi démontré que les déplacements de sous-réseaux n'ont d'effet que sur les coordonnées normales de symétrie $T_2$ . Si nous notons $Q'\Gamma_i$ les nouvelles coordonnées normales engendrées par les contraintes uniaxiales en tenant compte des déplacements de sous-réseaux, nous obtenons :

$$Q'_{T_{2a}} = (1 + 4\,\bar{A})\; Q_{T_{2a}} \,,$$
$$Q'_{T_{2b}} = (1 - 8\,\bar{A})\; Q_{T_{2b}} \,,$$

où $\bar{A}$ est le paramètre des contraintes internes /110/.

Pour un cristal parfaitement ionique nous avons : $4\,\bar{A} = -1$ /110/. Ceci implique que le mode $T_{2a}$ peut être totalement annulé alors que le mode $T_{2b}$ peut être multiplié par 3 . Dans ce cas, seul le mode $T_{2b}$ est activé par les contraintes externes.

AIII-4 Effet des pressions hydrostatiques :

Dans le cas d'une pression hydrostatique, nous obtenons en utilisant les notations du paragraphe AIII-1 :

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = - P ;$$

ce qui implique :

$$e_{11} = e_{22} = e_{33} = - ( s_{11} + 2 s_{12} ) P .$$

Avec les pressions hydrostatiques, nous générons donc la déformation totalement symétrique dont l'amplitude est égale à :

$$e_{(A_1)} = - 3 ( s_{11} + 2 s_{12} ) P .$$

## BIBLIOGRAPHIE


1 - H.A. Jahn et E. Teller, Proc. Phys. Soc. (London) A 161, 220 (1937)

2 - B. Bleaney et D.J.E. Ingram, Proc. Phys. Soc. A 63, 408 (1950)

3 - A. Abragam et M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. A 63, 409 (1950)

4 - F.S. Ham, Phys. Rev., 138, A 1727 (1965)

5 - F.S. Ham, Phys. Rev., 166, 307 (1968)

6 - M.D. Sturge, Sol. State Phys., vol. 20 (Acad. Press, New-York, 1967)

7 - R. Romestain, Thèse d'Etat (Université Paris VI, 1972)

8 - E.I. Solomon et D.S. Mc Clure, Phys. Rev. B9, 4690 (1974)

9 - P. Koidl, Phys. Stat. Sol. (b) 74, 477 (1976)

10 - D. Fournier, A.C. Boccara et J.C. Rivoal, J. Phys. C 10, 113 (1977)

11 - H.-E. Gumlich, J. Lumin. 23, 73 (1981)

12 - D.S. Mc Clure, J. Chem. Phys. 39, 2850 (1963)

13 - D. Langer et S. Ibuki, Phys. Rev. 138, A 809 (1965)

14 - B. Lambert, T. Buch et A. Geoffroy, Phys. Rev. B8, 863 (1973)

15 - M. Zigone, R. Beserman et B. Lambert, J. Lumin. 9, 45 (1974)

16 - B. Lambert, Thèse d'Etat (Université Paris VI, 1974)

17 - T. Kushida, Y. Tanaka et Y. Oka, Sol. State Commun. 14, 617 (1974)

18 - T. Kushida, Y. Tanaka et Y. Oka, J. Phys. Soc. Japan 37, 1341 (1974)

19 - R. Parrot et C. Blanchard, Phys. Rev. B6, 3992 (1972)

20 - A.I. Schawlow, A.M. Piksis et S. Sugano, Phys. Rev. 122, 1469 (1961)

21 - W. Busse, H.-E. Gumlich, A. Geoffroy et R. Parrot, Phys. Stat. Sol. (b) 93, 591 (1979)

22 - W.L. Roth, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Chap. Crystallography (North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1967)

23 - G.V. Anan'eva, K.K. Dubenskii, A.I. Ryskin et G.I. Khil'ko, Sov. Phys. - Solid State 10, 1417 (1968)

24 - H. Nelkowski et O. Pfützenreuter, Acta Cryst. A 27, 296 (1971)

25 - D. Langer et H. J. Richter, Phys. Rev. 146, 554 (1966)

26 - C. Blanchard, A. Landi, R. Parrot, C. Naud et R. Romestain, Phys. Letters 44 A, 17 (1973)

27 - J.S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions (Cambridge V.P., Cambridge, England, 1961)

28 - J.S. Griffith, The Irreductible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1962)

29 - G. Racah, Phys. Rev. 61, 186 (1942)
62, 438 (1942)
63, 367 (1943)
et 76, 1352 (1949)

30 - B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (Mc Graw Hill Book Company, 1963)

31 - C.W. Nielson et G.F. Koster, Spectroscopic Coefficients for the $p^m$, $d^n$ and $f^n$ Configurations (The M.I.T. Press, 1963)

32 - J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929)

33 - E.U. Condon et G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, (Cambridge V.P., Cambridge, England, 1935)

34 - C.E. Moore, Atomic Energy Levels, vol. II (Nat. Bureau of Standards, 1952)

35 - H. Watanabe, Operator Methods in Ligand Theory (Prentice Hall, Inc. 1966)

36 - C.J. Ballhausen, Introduction to Lignad Field Theory (Mc Graw Hill Book Company, 1962)

37 - C.J. Ballhausen et H.B. Gray, Molecular Orbital Theory (W.A. Benjamin, Inc., New-York, 1965)

38 - L.L. Lohr Jr., J. Chem. Phys. 45, 3611 (1966)

39 - D. Curie, C. Barthou et B. Canny, J. Chem. Phys. 61, 3048 (1974)

40 - S. Koide et M.H.L. Pryce, Phil. Mag. 3, 607 (1958)

41 - M. Bacci, Chem. Phys. Letters, 58, 537 (1978)

42 - M. Bacci, Chem. Phys. 40, 237 (1979)

43 - M. Rotenberg, R. Bivins, N. Netropolis et J.K. Wooten Jr., The 3J and 6J Symbols (The M.I.T. Press, 1959)

44 - T. Buch, J. Math. Phys. 13, 1892 (1972)

45 - Y. Tanabe et S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954)

46 - M. Blume et R.E. Watson, Proc. Roy. Soc. A 270, 127 (1962)
Proc. Roy. Soc. A 271, 565 (1963)

47 - J. Schneider, S. R. Sircar et A. Raüber, Z. Naturforsch. 18a, 980 (1963)

48 - F. S. Ham, Electron Paramagnetic Resonance, Ed. S. Geschwind (Plenum, New-York, 1972)

49 - J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 41, 67 (1937)

50 - F. Rohrlich, Astrophys. J. 129, 441 (1959)
129, 449 (1959)

51 - B. R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962)

52 - A. D. Liehr et C. J. Ballhausen, Phys. Rev. 106, 1161 (1957)

53 - J. S. Griffith, Molec. Phys. 3, 477 (1960)

54 - R. Parrot, Phys. Letters, 54 A, 75 (1975)

55 - M. Vala, J. C. Rivoal et J. Badoz, Molec. Phys. 30, 1325 (1975)

56 - A. Zarembowitch, J. Physique, 24, 1097 (1963)

57 - R. Englman, The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals (Wiley-Interscience, London, 1972)

58 - A. M. Stoneham, Theory of Defects in Solids (Clarendon Press, Oxford, 1975)

59 - M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927)

60 - R. Englman, Non Radiative Decay of Ions and Molecules in Solid (North Holland Publishing Co, 1979)

61 - M. C. M. O'Brien, Phys. Rev. 187, 407 (1969)

62 - R. Romestain et Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. B4, 4611 (1971)

63 - M. C. M. O'Brien, J. Phys. C, 5, 2045 (1972)

64 - R. Englman et B. Halperin, J. Phys. C. 6, L 219 (1973)

65 - T. Ray, D. K. Ray et M. J. L. Sangster, Sol. State Com. 17, 93 (1975)

66 - M. C. M. O'Brien et S. N. Evangelou, J. Phys. C, 13, 611 (1980)

67 - J. R. Fletcher, M. C. M. O'Brien et S. N. Evangelou, J. Phys. A, 13, 2035 (1980)

68 - P. J. Stephens, J. Chem. Phys. 51, 1995 (1969)

69 - R. Lacroix, J. Weber et E. Duval, J. Phys. C, 12, 2065 (1979)

70 - F. S. Ham, W. M. Schwarz et M. C. M. O'Brien, Phys. Rev. 185, 548 (1969)

71 - C. H. Leung et W. H. Kleiner, Phys. Rev. B 10, 4434 (1974)

72 - J. Kanamori, Progress of Theoret. Phys. 17, 177 (1957)

73 - A. Gélineau, Thèse de 3e Cycle (Université Paris VI, 1972)

74 - R. Loudon, Proc. Phys. Soc., 84, 379 (1964)

75 - B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy et K. Kunc, Phys. Letters 36 A, 376 (1971)

76 - N. Vagelatos, D. Wehe et J. S. King, J. Chem. Phys. 60, 3613 (1974)

77 - A. V. Vasil'ev, B. Z. Malkin, A. L. Natadze et A. I. Ryskin, Sov. Phys. J. E. T. P., 44, 624 (1976)

78 - F. S. Ham et G. A. Slack, Phys. Rev. B4, 777 (1971)

79 - B. Clerjaud et A. Gélineau, Phys. Rev. B9, 2832 (1974)

80 - B. Clerjaud et A. Gélineau - "Magnetic Resonance and Related Phenomena" (Proc. of the 18th Ampere Congress), édité par P. S. Allen, E. R. Andrew et C. A. Bates (Nottingham Ampere Committee, Nottingham, p. 563, 1974)

81 - P. Koidl, O. F. Schirmer et U. Kaufmann, Phys. Rev. B8, 4926 (1973)

82 - J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts et A. E. Hugues, Phys. Rev. B2, 4313 (1970)

83 - M. Kaminska, J. M. Baranowski, S. M. Uba et J. T. Vallin, J. Phys. C, 12, 2197 (1979)

84 - B. Nygren, J. T. Vallin et G. A. Slack, Solid State Commun. 11, 35 (1972)

85 - J. T. Vallin et G. D. Watkins, Phys. Rev. B9, 2051 (1974)

86 - S. M. Uba et J. M. Baranowski, Phys. Rev. B17, 69 (1978)

87 - B. H. Lee, J. Appl. Phys. 41, 2984 (1970)

88 - A. Nahmani, R. Buisson et R. Romestain, J. Physique, 41, 59 (1980)

89 - J. Owen et J. H. M. Thornley, Rep. Progr. Phys., 29, 675 (1966)

90 - M. Blume et R. Orbach, Phys. Rev. 127, 1587 (1962)

91 - C. J. Ballhausen et J. de Heer, J. Chem. Phys. 43, 4304 (1965)

92 - A. E. Nikiforov, S. Y. Shashkin et A. I. Krotkii, Phys. Stat. Sol. (b), 97, 475 (1980)

93 - A. E. Nikiforov, S. Y. Shashkin et A. I. Krotkii, Phys. Stat. Sol. (b), 98, 289 (1980)

94 - J. Weber et H. Bill, Chem. Phys. Letters 52, 562 (1977)

95 - C. E. Schäffer et C. K. Jorgensen, Mol. Phys. 9, 401 (1965)

96 - M. Bacci, Phys. Stat. Sol. (b) 92, 193 (1979)

97 - M. Wolfsberg et L. Helmholz, J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)

98 - C. K. Jorgensen, Modern Aspects of Ligand Field Theory (North-Holland, Amsterdam, 1971)

99 - R. E. Watson, Phys. Rev. 118, 1036 (1960)

100 - R. E. Watson et A. J. Freeman, Phys. Rev. 123, 521 (1961)

101 - R.E. Watson et A.J. Freeman, Phys. Rev. 124, 1117 (1961)

102 - C.Naud, C.Porte, F.Gendron et R.Parrot, Phys.Rev. B20, 3333 (1979)

103 - R.Parrot, A.Geoffroy, C.Naud, W.Busse et H.E.Gumlich, Phys. Rev. B23, 5288 (1981)

104 - G.F.Koster, J.O.Dimmock, R.G.Wheeler et H.Statz, "Properties of the Thirty-Two Point Groups"(The M.I.T. Press, 1963)

105 - P.A.Dobosh, Phys. Rev. A 6, 2376 (1972)
voir corrections dans : P.A.Dobosh, Mol.Phys. 27, 689 (1973)

106 - S.E. Harnung, Mol. Phys. 26, 473 (1973)

107 - P.H. Butler, Point Group Symmetry Applications, Methods and Tables (Plenum, New-York, 1981)

108 - J.F. Nye, Physical Properties of Crystals (Clarendon Press, Oxford, 1969)

109 - B. Clerjaud, Thèse d'Etat ( Université Paris VI, 1978)

110 - C.S.C Cousins, J. Phys. C, 14, 4553 (1981)